

# Taschenbuch Chemische Substanzen

Elemente - Anorganika - Organika - Naturstoffe - Polymere

Bearbeitet von  
Arnold Willmes

3., überarb. u. erw. Aufl. 2007. Buch. 1281 S.

ISBN 978 3 8171 1787 1

Format (B x L): 13,8 x 19,7 cm

Gewicht: 1100 g

[Weitere Fachgebiete > Chemie, Biowissenschaften, Agrarwissenschaften > Chemie  
Allgemein](#)

Zu [Inhaltsverzeichnis](#)

schnell und portofrei erhältlich bei

The logo for beck-shop.de features the text 'beck-shop.de' in a bold, red, sans-serif font. Above the 'i' in 'shop' are three red dots of increasing size. Below the main text, the words 'DIE FACHBUCHHANDLUNG' are written in a smaller, red, all-caps, sans-serif font.

**beck-shop.de**  
DIE FACHBUCHHANDLUNG

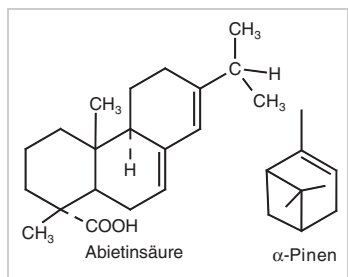
Die Online-Fachbuchhandlung [beck-shop.de](http://beck-shop.de) ist spezialisiert auf Fachbücher, insbesondere Recht, Steuern und Wirtschaft. Im Sortiment finden Sie alle Medien (Bücher, Zeitschriften, CDs, eBooks, etc.) aller Verlage. Ergänzt wird das Programm durch Services wie Neuerscheinungsdienst oder Zusammenstellungen von Büchern zu Sonderpreisen. Der Shop führt mehr als 8 Millionen Produkte.

## Abietinsäure

Abietic acid, Sylvic acid      Sylvinsäure

Die A. kommt in Form gelblicher teilkristalliner Massen in den Handel. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich jedoch gut in verdünnter Natronlauge sowie in Ethanol, Aceton und Diethylether.

A. wird technisch aus dem *Kolophonium* hergestellt. Schneidet man die Rinde von Nadelbäumen an, sondern diese aus der damit erzeugten Wunde ein Harz ab. Vor allem die verschiedenen Kieferarten sind dabei besonders ergiebig an Harz, während Fichten schlechte Ausbeuten liefern und durch die Verletzungen stark geschädigt werden. Aus derart gewonnenem *Kiefernharz* kann durch Wasserdampfdestillation eine flüchtige Fraktion abgetrennt werden, die das bekannte *Terpentinöl* darstellt. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation ist das Kolophonium. Das Verhältnis Terpentinöl zu Kolophonium im Kiefernharz beträgt etwa 1 : 4. Ein Baum liefert 2-5 kg Harz pro Jahr.



$\alpha$ -Pinen und Abietinsäure – Komponenten der Kiefernharze

Die je nach Kiefernart verschiedenen Terpentinöle enthalten als Hauptbestandteil durchweg das  $\alpha$ -Pinen (s. Abbildung) (das österreichische Terpentinöl aus der Schwarzkiefer, *pinus nigra*, sogar über 90 %), daneben weitere mono- und bicyclische Mono- und Sesquiterpene (s. unter  $\uparrow$  Isopren). Sie besaßen früher große Bedeutung als Lösungs- und Verdünnungsmittel, worin sie heute von petrochemischen Produkten abgelöst sind. Nach wie vor sind die Terpentinöle aber wichtige Quellen für *Terpene*.

Kolophonium bildet blaßgelbe bis braune Brocken, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalilauge, Ethanol, Diethylether und Ölen. Die verschiedenen Kolophoniumsorten bestehen stets zum Großteil aus einem Gemisch verschiedener *Harzsäuren*,

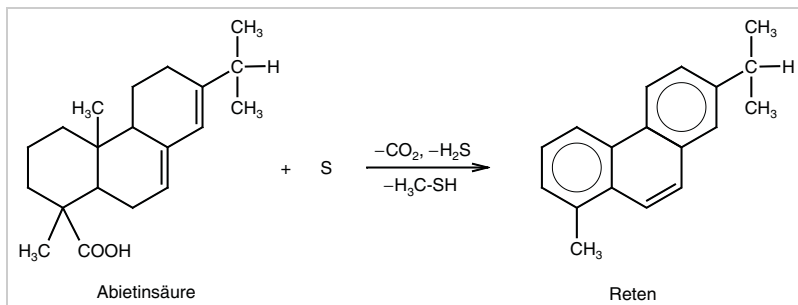
und zwar vor allem der Diterpencarbonsäuren *Lävopimarsäure*, *Neobietinsäure* und *Palustrinsäure*, ferner der A. (s. Abbildung). Die A. besitzt zwar primär nur einen kleinen Anteil, sie ist jedoch die wichtigste Komponente, da sie das stabilste Isomere der vorgenannten Säuren ist, in das sich diese unter saurer Katalyse alle leicht umwandeln (die genannten Säuren unterscheiden sich von der A. lediglich durch die Lage der beiden Doppelbindungen). Kocht man Kolophonium mit  $\uparrow$  Essigsäure oder ethanolischer  $\uparrow$  Salzsäure, läßt sich deshalb anschließend die A. in hoher Ausbeute isolieren.

Kolophonium ist das wichtigste Naturharz. Es wird in Anstrichmitteln (z. B. Schiffsanstriche), zur Modifizierung synthetischer Harze (z. B.  $\uparrow$  Phenoplaste), zur Papierleimung, in Klebstoffen und in der Seifenfabrikation verwendet.

Von der A. werden Derivate hergestellt (Salze, Ester, als *Abietate* bezeichnet), die als Seifen (z. B. das Salz mit  $\uparrow$  Triethanolamin), Weichmacher und Siccativ (s. unter  $\uparrow$  Linolensäure) Verwendung finden. Die Salze der A. entfalten in wässriger Lösung Tensid-Charakter (zeigen entsprechend kräftiges Schäumen beim Schütteln) und werden auch als *Harzseifen* bezeichnet. Harzseifen werden zur *Papierleimung* verwendet. Eine Leimung von Papier ist notwendig, um das Papier bedruckbar oder mit Tinte beschreibbar zu machen, da anderenfalls die Tinte im Papier weggesaugt wird, wie man es z. B. von Filterpapier kennt (*Filterpapier* ist ungeleimt). Durch Imprägnierung mit *Natriumabietat* wird das Papier gerade so hydrophobiert, daß die

Tinte zwar eindringt, aber nicht verläuft. Die Haftung der A. auf der Papierfaser wird über Aluminium-Ionen vermittelt (s. hierzu unter ↑ Aluminiumsulfat).

Durch Dehydrierung der A. mit ↑ Schwefel bei ca. 230 °C entsteht der aromatische Kohlenwasserstoff Reten (7-Isopropyl-1-methyl-phenanthren) (s. Schema).



Aromatisierung von Abietinsäure zu Reten

Derartige Aromatisierungen dienen dem Zwecke der Strukturaufklärung. So liefert die analoge Aromatisierung der ↑ Glycerithinsäure mit ↑ Selen bei 350 °C den aromatischen Kohlenwasserstoff 1,8-Dimethylpice. Diese Reaktion nutzte Ruzicka u. a. zur Strukturaufklärung des Hauptinhaltsstoffes der Süßholzwurzel.

Präparativ dient die A. ferner als Ausgangsstoff zur Synthese verschiedener Naturprodukte, z. B. Diterpene und Steroide (s. unter ↑ Cholesterol). Die A. begünstigt das Wachstum der Bakterien in der Milchsäure- und Buttersäuregärung (s. unter ↑ Buttersäure).

$C_{20}H_{30}O_2$   $M_R = 302,44$  C 79,42 %, H 9,99 %, O 10,58 %

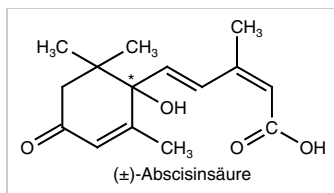
$t_{Smp}$ 170 °C	$t_{Sdp}$ 256 °C (17 hPa)	$d$	$\eta$
---------------------	------------------------------	-----	--------

## Abscisinsäure

Absciscic acid

Dormin

Bildet farblose, luft- und lichtempfindliche Kristalle, die sich in Wasser nur wenig lösen, dagegen gut löslich sind in Aceton oder Essigsäureethylester.



Abscisinsäure, ein Pflanzenhormon

Die A. ist ein aus Bäumen und vielen Pflanzen isolierbares Sesquiterpen (C-15-System, s. unter ↑ Isopren) mit einem Ionon-Grundgerüst (s. unter ↑  $\alpha,\beta$ -Ionon, s. Abbildung).

Die A. übt die Funktion eines Pflanzenhormons aus, das an der Wachstums-Regulierung beteiligt ist und zwar als Wuchsstoff-Antagonist, indem sie *Blühhemmung*, Blatt- und Fruchtanfall bewirkt (Name!). Auch die ursprüngliche Bezeichnung „Dormin“ rührt daher, daß die A. in den Pflanzen winterschlafähnliche Zustände hervorruft.

Die Verbindung ist optisch aktiv (1 asymm. C-Atom). Natürlich vorkommend ist das (+)-cis-trans-Isomere, das bei 160 °C schmilzt, während der Schmp. des Racemates 188 °C beträgt.

$C_{15}H_{20}O_4$   $M_R = 264,31$  C 68,16 % H 7,63 % O 24,21 %

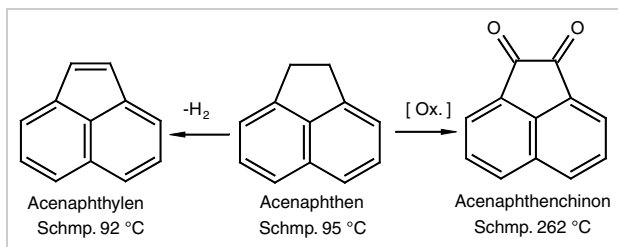
## Acenaphthen

Acenaphthene

1,8-Ethylen-naphthalin

Kristallisiert aus Ethanol in Form langer weißer Nadeln, die in Wasser unlöslich, in niederen Alkoholen wenig (z. B. in Ethanol 3 g/100 ml), in Chloroform gut löslich sind.

A. ist Bestandteil des Steinkohlenteers (s. unter ↑ Anthracen) und kann aus der um 280 °C siedenden Fraktion auf einfache Weise in guter Reinheit mit ca. 1 %iger Ausbeute isoliert werden. Da A. auf diesem Wege in praktisch beliebiger Menge zugänglich ist, erübrigt sich eine Synthese, die z. B. aus ↑ Naphthalin und ↑ Ethylen bei hohen Temperaturen gelingt.



Oxidation und Dehydrierung von Acenaphthen

A. liefert bei der Oxidation mit starken Oxidationsmitteln (z. B. ↑ Chrom(VI)oxid) das *Acenaphthenchinon* (s. Schema) und weiter die ↑ Naphthalsäure. Acenaphthenchinon, ein in gelben Nadeln kristallisierender Feststoff, reagiert nicht als Chinon sondern verhält sich wie ein Diketon. Es dient als Edukt für indigoide Küpenfarbstoffe (s. unter Indigo\*) und für Pflanzenschutzmittel. Die katalytische Dehydrierung von A. ergibt *Acenaphthylen* (s. Schema), ein farbloser Feststoff, der sich radikalisch (z. B. mit ↑ Dibenzoylperoxid bei 80 °C) zu hochmolekularen, hochschmelzenden Harzen homo- und copolymerisieren läßt.

Die katalytische Hydrierung liefert *Perhydroacenaphthen*.

A. wird zu einer Reihe weiterer Produkte umgesetzt, jedoch fehlt bislang eine größere technische Anwendung.

$C_{12}H_{10}$   $M_R = 154,21$  C 93,46 % H 6,54 %

$t_{Smp}$   
96 °C

$t_{Sdp}$   
279 °C

$d$   
1,19 g/cm<sup>3</sup>

$\eta$

$C_p$   
190 J/(K · mol)

$\Delta_S H$   
21 kJ/mol

$\Delta_V H$

$\Delta_B H$   
70 kJ/mol

$S^\circ$   
189 J/(K · mol)

$Q_C$   
-6221 kJ/mol

MAK

R-Satz

S-Satz  
22-24/25

## Acetaldehyd

Acetaldehyde, Ethanal

Ethanal

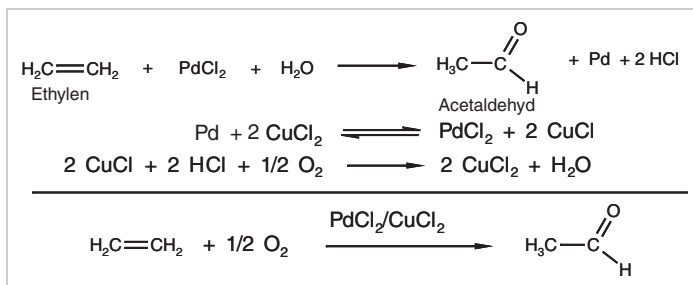
Eine farblose, leichtbewegliche, sehr flüchtige und leichtentzündliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, die sich mit Wasser und den meisten org. Solventien mischen läßt.

A. ist ein Zwischenprodukt in Stoffwechselvorgängen von Tier und Pflanze. Bei der alkoholischen Gärung (s. unter ↑ Ethanol) entsteht A. durch Decarboxylierung der ↑ Brenztraubensäure, um dann mittels NADH (s. unter ↑ Nicotinsäureamid-adenin-dinucleotid) zum Endprodukt, dem Ethanol, hydriert zu werden.

Aufgrund seiner Reaktivität und Oxidationsempfindlichkeit kann A. sich immer nur in Spuren in freier Form, z. B. im Obst, vorfinden. A. läßt sich auch im Blut nachweisen.

Die technische Synthese von A. erfolgte früher durch Wasseranlagerung an ↑ Acetylen oder durch katalytische Dehydrierung von Ethanol, Verfahren, die heute keine Rolle mehr spielen. A. wird heute ausschließlich durch katalytische Oxidation von ↑ Ethylen hergestellt. Dabei kommt ein Zweikomponenten-Katalysator zur Anwendung (Pd(II)-/Cu(II)-Chlorid), dessen Wirkungsweise im nachfolgenden Schema zum Ausdruck kommt.

Dieses Verfahren ist unter dem Namen *Wacker-Höchst-Prozeß* bekannt. Durch Anlagerung an PdCl<sub>2</sub> wird das Ethen für die Addition von Wasser aktiviert und spaltet sich als Enol des A. ab, wobei Pd entsteht. Der Sauerstoff im A. stammt also aus Wasser. Das O<sub>2</sub> dient nur zur Reoxidation von Cu<sup>+</sup>.

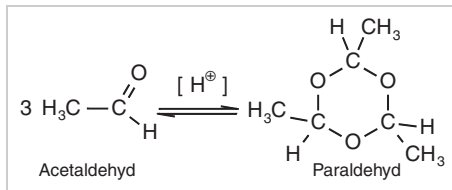


Katalytische Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd

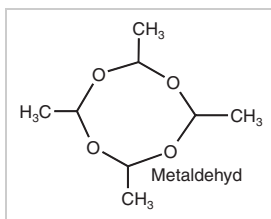
A. bildet u. a. folgendes Azeotrop:

Azeotrop-Komponenten	Zusammensetzung (Gew.-%)	Siedepunkt (°C)
A./Diethylether	76,0/24,0	20,5

A. oligomerisiert beim Ansäuern in exothermer Reaktion zu dem cyclischen Trimeren *Paraldehyd* (s. Gleichung). Paraldehyd ist eine wasserklare Flüssigkeit mit aromatischem Geruch, die sich bei 20 °C zu ca. 12 g/100 ml in Wasser löst und mit den meisten org. Solventien mischbar ist. Es ist ein cyclisches Acetal, ist also gegen Alkalien beständig, während beim Erwärmen mit Säure wieder A. freigesetzt wird. Paraldehyd ist deshalb eine bequeme Anwendungsform von A., die therapeutisch als Sedativum Verwendung findet (bei Krampffzuständen und Delirium tremens) und technisch als Lösungsmittel dient (Fette, Öle).



Trimerisierung von Acetaldehyd



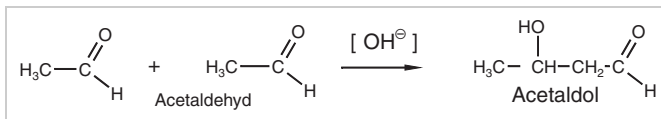
Struktur von Metaldehyd

Aus A. bildet sich in der Kälte mit  $\uparrow$  Bromwasserstoff und  $\uparrow$  Calciumbromid ein cyclisches Tetrameres (s. Abbildung), das als *Metaldehyd* bezeichnet wird und einen weißen kristallinen Feststoff darstellt. Es ist sehr giftig und wird als *Schnecken Gift* verwendet. Ferner ist es als Trockenbrennstoff im Handel („*Trockenspiritus*“).

A. geht alle für Aldehyde typischen Reaktionen ein (s. hierzu auch unter  $\uparrow$  Proylamin). Er besitzt keine direkte technische Anwendung, ist jedoch ein wichtiges Basisprodukt für die Herstellung bedeutender Grundstoffe, wobei vor allem zu nennen

sind die  $\uparrow$  Essigsäure, der  $\uparrow$  Essigsäureethylester, das  $\uparrow$  Essigsäureanhydrid, der  $\uparrow$  Pentaerythrit und das *Acetal* *dol*.

Acetal $\text{dol}$  ( $\beta$ -Hydroxybutyraldehyd) ist eine wasserklare, etwas ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, Sdp. (20 Torr) 83 °C, löslich in Wasser und den meisten org. Solventien. Es entsteht bei der alkalisch katalysierten Homoaldolisierung des A. (s. Gleichung) und wird praktisch ausschließlich zur Herstellung von  $\uparrow$  Crotonaldehyd verwendet.



Homoaldolisierung von Acetaldehyd

► A. ist giftig. Er wirkt sehr stark reizend auf Augen und Schleimhäute und ist narkotisierend. Steht seit neuestem im Verdacht, cancerogen zu sein. A. ist leichtentzündlich. Lagerung bei 4 °C.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$   $M_R=44,05$  C 54,53 % H 9,15 % O 36,32 %

$t_{\text{Smp}}$   
-121 °C

$t_{\text{Sdp}}$   
21 °C

$d$   
0,79 g/cm<sup>3</sup>

$\eta$   
0,22 mPa · s

$C_p$   
89 J/(K · mol)

$\Delta_S H$   
2,3 kJ/mol

$\Delta_V H$   
26 kJ/mol

$\Delta_B H$   
-196 kJ/mol

$S^\circ$   
117 J/(K · mol)

$Q_C$   
-1172 kJ/mol

$t_{\text{krit}}$   
181,5 °C

$P_{\text{krit}}$   
6,40 MPa

$d_{\text{krit}}$

$t_{\text{trip}}$

MAK  
90 mg/m<sup>3</sup>

R-Satz  
12-36/37-40

S-Satz  
2-16-33-36/37

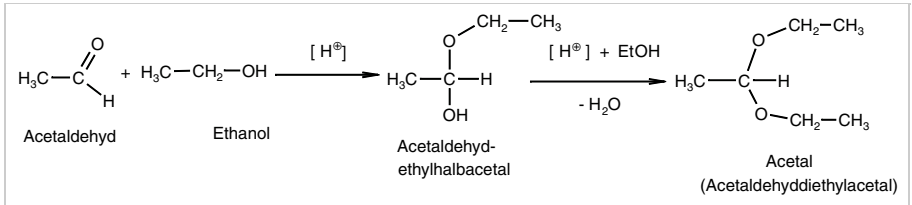
## Acetaldehyddiethylacetal

Acetaldehyde diethyl acetal

Acetal

Eine wasserklare, angenehm riechende Flüssigkeit, die in Wasser wenig (bei 20 °C 5 g/100 ml), in org. Solventien gut löslich ist. A. ist wie alle Acetale gegen Säuren empfindlich, gegen Alkalien stabil (zum Acetalbegriff s. auch unter  $\uparrow$  D(+)-Glucose).

A. wird auf einfache Weise aus  $\uparrow$  Acetaldehyd und  $\uparrow$  Ethanol erhalten, indem man Acetaldehyd unter Kühlung in eine Lösung von wasserfreiem  $\uparrow$  Calciumchlorid in Ethanol einträgt. Man läßt einen Tag bei Raumtemperatur stehen. Die entstandene Oberphase aus A. wird abgetrennt und gereinigt (s. Gleichung).



Synthese von Acetal aus Acetaldehyd und Ethanol

A. bildet u. a. folgende Azeotrope:

Azeotrop-Komponenten	Zusammensetzung (Gew.-%)	Siedepunkt (°C)
A./Chloroform	84,5/15,5	78,2
A./Wasser	85,7/14,3	82,6

A. wird als Lösungsmittel verwendet (z. B. in der Parfümerie). Präparativ wird es als „Acetaldehyd“ mit geschützter Aldehyd-Funktion eingesetzt. Technisch dient A. als Treibstoffzusatz zur Einstellung der Octanzahl (s. unter  $\uparrow$  n-Heptan)

► A. wirkt narkotisch. Es ist leichtentzündlich

C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> M <sub>R</sub> = 118,17   C 60,98 %   H 11,94 %   O 27,08 %					
$t_{\text{Smp}}$	$t_{\text{Sdp}}$ 103 °C	$d$ 0,83 g/cm <sup>3</sup>	$\eta$		
$C_p$ 238 J/(K · mol)	$\Delta_{\text{S}}H$	$\Delta_{\text{V}}H$ 38 kJ/mol	$\Delta_{\text{B}}H$	$S^\circ$	$Q_{\text{C}}$ -3870 kJ/mol
MAK	R-Satz 11-36/38	S-Satz 9-16-33			

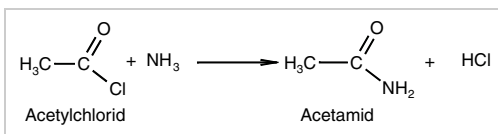
## Acetamid

Acetamide

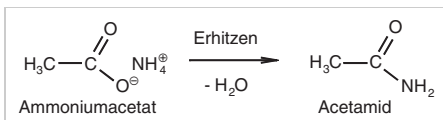
Essigsäureamid

Bildet in reinem Zustand farb- und geruchlose, hygroskopische, nadelförmige Kristalle, die sich in Wasser sehr gut lösen (bei 20 °C 200 g/100 ml) und auch in vielen org. Solventien gut löslich sind.

Die Synthese von A. gelingt durch Umsetzung von  $\uparrow$  Acetylchlorid oder  $\uparrow$  Essigsäureanhydrid mit  $\uparrow$  Ammoniak (s. Gleichung) oder einfach durch Erhitzen von  $\uparrow$  Ammoniumacetat (s. Gleichung).



Acetamid-Herstellung aus Acetylchlorid



Thermische Zersetzung von Ammoniumacetat

A. bildet u. a. folgende Azeotrope:

Azeotrop-Komponenten	Zusammensetzung (Gew.-%)	Siedepunkt (°C)
A./Benzaldehyd	6,5/93,5	178,6
A./Nitrobenzol	24,0/76,0	202,0

A. dient hauptsächlich als Lösungsmittel, weil es in geschmolzenem Zustand ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für anorganische und organische Substanzen aufweist. Es wird auch zur *Solubilisierung* verwendet, da A. in geringer Menge zugesetzt, die Löslichkeit in Wasser unlöslicher Verbindungen deutlich erhöht. Präparativ eignet sich A. zur Darstellung von † Methylamin durch Hofmannschen Säureamidabbau.

► Steht im Verdacht der cancerogenen Wirksamkeit. A. kann hautreizende Wirkung ausüben.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$   $M_R = 59,07$  C 40,67 % H 8,53 % N 23,71 % O 27,09 %

$t_{\text{Smp}}$   
82 °C

$t_{\text{Sdp}}$   
222 °C

$d$   
1,16 g/cm<sup>3</sup>

$\eta$

$C_p$   
91 J/(K · mol)

$\Delta_{\text{S}}H$   
15,5 kJ/mol

$\Delta_{\text{V}}H$

$\Delta_{\text{B}}H$   
−316 kJ/mol

$S^\circ$   
115 J/(K · mol)

$Q_{\text{C}}$   
−1186 kJ/mol

MAK

R-Satz  
40

S-Satz  
36/37

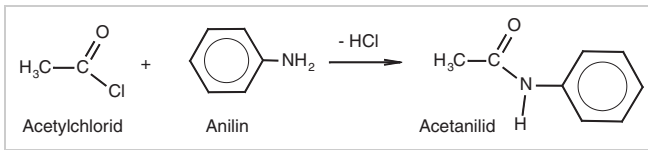
## Acetanilid

Acetanilide

N-Phenylacetamid

Bildet farblose, blättchenförmige Kristalle, die sich in Wasser nur wenig (bei 20 °C ca. 5 g/100 ml) lösen, jedoch gut löslich sind in den meisten org. Solventien.

Die Herstellung von A. kann durch Umsetzung von † Acetylchlorid (oder † Essigsäureanhydrid) mit † Anilin erfolgen (s. Gleichung).

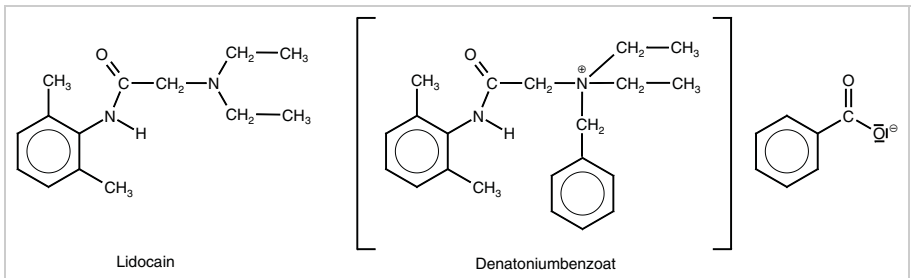


Synthese von Acetanilid

A. wurde früher zur Schmerz- und Fieberbekämpfung („*Antifebrin*“) verwendet, spielt hierzu jedoch wegen seiner starken Nebenwirkungen keine Rolle mehr. A. dient heute hauptsächlich als Synthesebaustein in Pharmazeutika- und Farbstoffsynthesen. Es findet auch Verwendung als Stabilisator wässriger Wasserstoffperoxid-Lösungen. In der Analytik ist A. Standardsubstanz für Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung. Technisch wird A. ferner verwendet als Weichmacher für Kunststoffe und Harze.

Das 4-Hydroxy-Derivat von A. ist das als Analgetikum und Antipyretikum verwendete *Paracetamol* (das entsprechend aus  $\uparrow$  Essigsäureanhydrid durch Umsetzung mit *4-Aminophenol* erhältlich ist). Paracetamol soll nicht zusammen mit Stimulantien (z. B.  $\uparrow$  Coffein) genommen werden. Es wirkt durch eine Hemmung der Synthese der  $\uparrow$  Prostaglandine. Paracetamol wird in der Leber zu N-Acetyl-p-benzochinonimin metabolisiert und dann an  $\uparrow$  Glutathion gebunden und renal ausgeschieden. Eine exzessive Paracetamol-Gabe wird therapeutisch durch Verabreichung von  $\uparrow$  N-Acetylcystein entgiftet.

Ein wichtiges A.-Derivat ist auch das *Lidocain*, systematisch *2-Diethylamino-2',6'-dimethylacetanilid*, das als Lokalanästhetikum heute das  $\uparrow$  Procain fast verdrängt hat (s. Abbildung). Aus Lidocain erhielt 1958 der schottische Chemiker F. R. Smith durch Umsetzung mit Benzylbromid und anschließende Fällung mit  $\uparrow$  Benzoesäure das *Denatoniumbenzoat*, das die am bittersten schmeckende Substanz (*Bitterstoff*) darstellt, die man heute kennt (s. Abbildung). Es ist unter der Handelsbezeichnung „*Bitrex*“ im Markt und dient zum *Vergällen* (zum Schützen vor irrtümlichem Verzehr) von zahlreichen kosmetischen und technischen Produkten und auch von Brennspritus.



Lidocain, ein wichtiges Lokalanästhetikum und Denatoniumbenzoat, die bitterste bis heute bekannte Substanz

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$   $M_R = 135,16$  C 71,09 % H 6,71 % N 10,36 % O 11,84 %

$t_{\text{Smp}}$ 113 °C	$t_{\text{Sdp}}$ 304 °C	$d$ 1,22 g/cm <sup>3</sup>	$\eta$		
$C_p$ 179 J/(K · mol)	$\Delta_S H$	$\Delta_V H$	$\Delta_B H$ -209 kJ/mol	$S^\circ$	$Q_C$ -4224 kJ/mol
MAK	R-Satz 20/21/22	S-Satz 28			

## Acetessigsäure

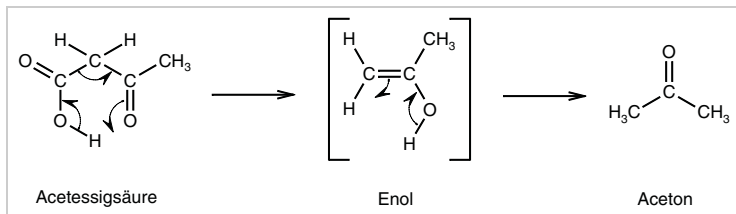
Acetoacetic acid

3-Oxobuttersäure

Bildet farblose Kristalle, die sich in Wasser und Ethanol gut lösen.

A. wird erhalten durch Verseifung von ↑ Acetessigsäureethylester. Es ist eine starke Säure, die allerdings ziemlich instabil ist. Ab ca. 100 °C ersetzt sie sich zu ↑ Aceton und ↑ Kohlenstoffdioxid (s. Gleichung).

Diese thermische Labilität ist typisch für alle  $\beta$ -Ketocarbonsäuren. Für die leicht erfolgende *Decarboxylierung* läßt sich der gezeigte cyclische Mechanismus formulieren.



Decarboxylierung der Acetessigsäure

Nach dem analogen cyclischen Mechanismus zerfallen auch die Malonsäuren (s. Malonester-Synthesen unter ↑ Malonsäurediethylester) sowie die alkylierten Acetessigester (s. Ketonspaltung unter ↑ Acetessigsäureethylester).

Die A. wird praktisch nur zu organischen Synthesen verwendet.

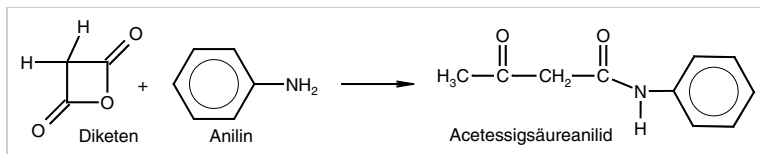
$C_4H_6O_3$   $M_R = 102,09$  C 47,06 % H 5,92 % O 47,02 %

## Acetessigsäureanilid

Acetoacetanilide

Bildet ein farb- und geruchloses kristallines Pulver, das sich in Wasser nur sehr wenig löst, dagegen gut löslich ist in vielen org. Solventien sowie in Alkalilaugen.

Wässrig-ethanolische Lösungen färben sich mit ↑ Eisen(III)chlorid violett. Zur Synthese von A. eignet sich die Umsetzung von Diketen (s. unter ↑ Keten) mit ↑ Anilin (s. Gleichung).



Herstellung von Acetessigsäureanilid

A. ist ein Synthese-Baustein, z. B. zur Herstellung von Farbstoffen.

$C_{10}H_{11}NO_2$   $M_R = 177,20$  C 67,78 % H 6,26 % N 7,90 % O 18,06 %

$t_{Smp}$   
84 °C

$t_{Sdp}$

$d$

$\eta$

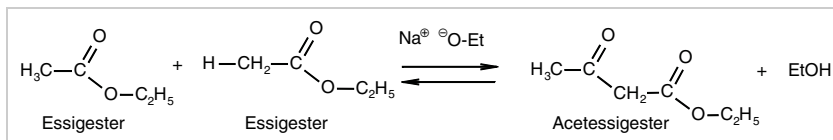
## Acetessigsäureethylester

Ethyl acetoacetate

Acetessigester

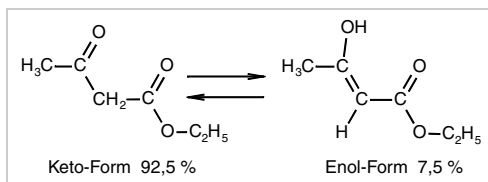
Eine wasserklare, leicht ölige Flüssigkeit von angenehm-aromatischem Geruch, die sich in Wasser nur wenig löst (bei 20 °C ca. 3 g/100 ml), mit den meisten org. Solventien aber mischbar ist. Ergibt mit Eisen(III)chlorid eine Violettfärbung.

A. wird hergestellt durch Claisen-Kondensation von ↑ Essigsäureethylester (s. Gleichung).



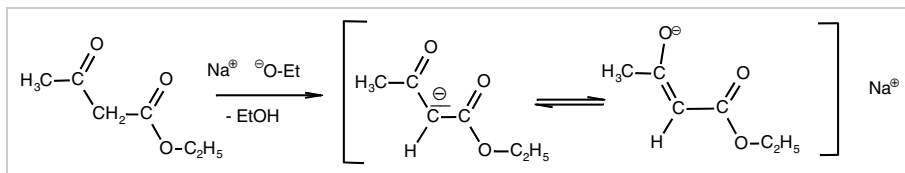
Herstellung von Acetessigsäureethylester durch Claisen-Kondensation

Der A. ist eine der Verbindungen, an denen sich die *Keto-Enol-Tautomerie* (präziser als „*Prototropie*“ bezeichnet) gut beobachten läßt, da er unter Normalbedingungen aus einem Gleichgewichtsgemisch von Keto- und Enolform besteht und demzufolge die für Ketone sowie für Enolgruppierungen typischen Reaktionen eingeht. Es lassen sich sogar unter bestimmten Bedingungen beide Formen isolieren (s. Schema).



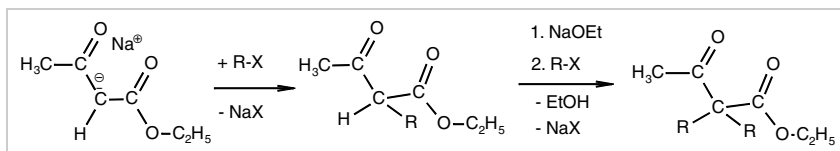
Keto-Enol-Tautomerie im Acetessigsäureethylester

In Lösungen ist die Gleichgewichtslage sehr stark vom Lösungsmittel abhängig (unpolare Lösungsmittel begünstigen die Enolform). Mit starken Basen wie z. B. ↑ Natriumethanolat wird A. durch Ablösung eines der beiden aciden Methylenprotonen in ein ambidentes Anion überführt (s. Schema).



Bildung des ambidenten Anions von Acetessigsäureethylester

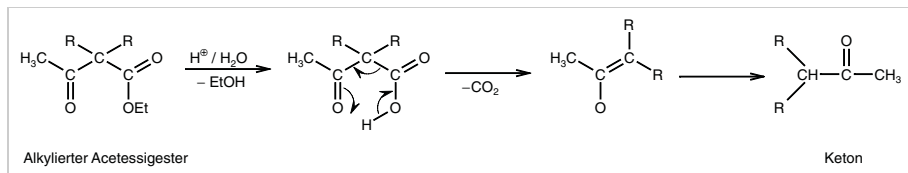
Aus beiden Grenzformen heraus kann dieses Anion in Substitutionsreaktionen reagieren. Mit Alkylhalogeniden sind so mono- und dialkylierte A. zugänglich (s. Schema).



Bildung mono- und dialkylierter Derivate von Acetessigsäureethylester

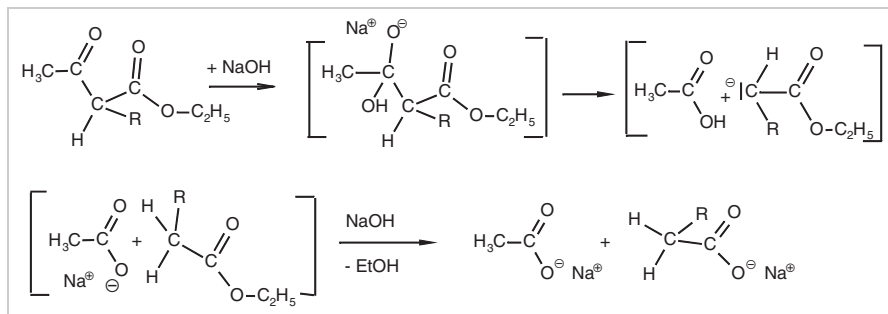
Mit Säurechloriden entstehen *Tricarbonylverbindungen*, wobei unter bestimmten Bedingungen (z. B. in  $\uparrow$  Pyridin) auch O-Acylierungen möglich sind. Präparativ besonders wichtig sind die als *Ketonspaltung* und *Säurespaltung* bekannten Umsetzungen des A. und seiner alkylierten und acylierten Derivate.

Die Ketonspaltung beinhaltet zunächst eine Verseifung des Esters. Das entstehende Acetessigsäure-Derivat (s. unter  $\uparrow$  Acetessigsäure) ist instabil und zerfällt unter Decarboxylierung zu dem entsprechenden Keton, das so in guter Ausbeute zugänglich ist (s. Schema).



Ketonspaltung führt zu Ketonen

Die Säurespaltung tritt ein, wenn das A.-Derivat mit starker Alkalilauge erhitzt wird. Dabei wird die C-C-Bindung zwischen Keto- und Methylengruppe gespalten und die entsprechende mono- oder disubstituierte  $\uparrow$  Essigsäure gebildet (s. Schema).



Die hier in Stufen formulierte Spaltungsreaktion verläuft in Wirklichkeit nach einem cyclischen Synchronmechanismus. Der zunächst gebildete substituierte Essigsäureester wird unter den Reaktionsbedingungen zum Na-Salz verseift. Die präparativen Routen der Keton- und Säurespaltung werden zusammenfassend auch als *Acetessigester-Synthesen* bezeichnet.

Der A. ist so ein vielseitiger, präparativ wertvoller Synthese-Baustein. Außer für die vorgenannten Reaktionen besitzt A. auch Bedeutung in verschiedenen Heterocyclen-Synthesen.

► A. wirkt haut- und schleimhautreizend

$C_6H_{10}O_3$   $M_R = 130,14$  C 55,37 % H 7,74 % O 36,88 %

$t_{Smp}$   
-45 °C

$t_{Sdp}$   
180 °C

$d$   
1,02 g/cm<sup>3</sup>

$\eta$

$C_p$   
250 J/(K · mol)

$\Delta_S H$

$\Delta_V H$   
54 kJ/mol

$\Delta_B H$   
-640 kJ/mol

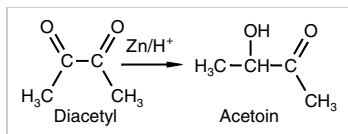
$S^\circ$

$Q_C$   
-3150 kJ/mol

## Acetoin

Acetoin 3-Hydroxy-2-butanon

Eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser und Ethanol mischen läßt, hingegen unlöslich ist in unpolaren Solventien.



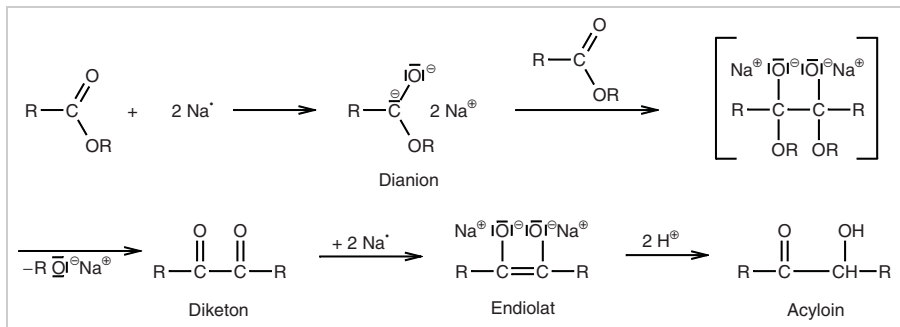
Reduktion von Diacetyl zu Acetoin

Synthetisch wird A. erhalten durch partielle Reduktion von  $\uparrow$  Diacetyl mit Zink/Salzsäure (s. Gleichung).

A. entsteht als Nebenprodukt von Gärungsprozessen und findet sich in untergärigen Bieren sowie in Butter (Butteraroma, s. unter  $\uparrow$  Diacetyl).

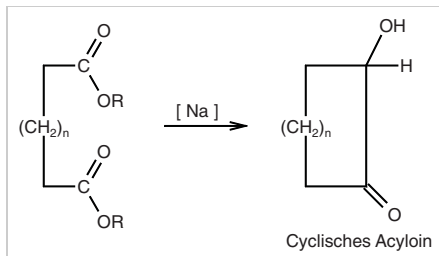
A. ist zusammen mit  $\uparrow$  Benzoin der wichtigste Vertreter der *Acyloine*, also Verbindungen, die  $\alpha$ -ständig Hydroxyl- und Ketogruppe aufweisen und reduziert als solches Fehling-Lösung unter Bildung von  $\uparrow$  Essigsäure. A. dimerisiert beim Stehenlassen allmählich zu einem festen Dimeren, das sich allerdings beim Lösen oder Schmelzen wieder in das Monomere zurückbildet.

*Acyloine* entstehen allgemein auch bei der Bouveault-Blanc-Reduktion (s. unter  $\uparrow$  Decansäure) unter der Voraussetzung, daß man im inerten, alkoholfreien System arbeitet. Das zunächst entstehende Dianion dimerisiert dann in erster Stufe zum Diketon, welches weiter reduziert wird zum Endiolat, das beim Ansäuern das Acyloin liefert. Diese Reaktion bezeichnet man generell als *Acyloin-Kondensation* (s. Schema).



Acyloin-Kondensation

Geht man von höheren Dicarbonsäurediestern aus, entstehen auf dem gleichen Wege *cyclische Acyloine* (s. Schema), wobei die besten Ausbeuten ab  $n = 8$  erzielt werden und nach oben praktisch keine Grenze gesetzt ist (man muß in siedendem Xylol mit flüssigem Natrium unter Stickstoff arbeiten).



Acyloin-Ringschluß

Bei diesem *Acyloin-Ringschluß* handelt es sich um eine wichtige Methode zum *Aufbau großer Kohlenstoffringe*.

$C_4H_8O_2$   $M_R = 88,11$  C 54,53 % H 9,15 % O 36,32 %

$t_{Smp}$   
15 °C

$t_{Sdp}$   
148 °C

$d$   
1,0 g/cm<sup>3</sup>

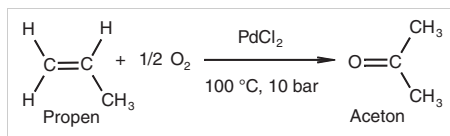
$\eta$

## Aceton

Acetone Dimethylketon

Eine wasserklare, leichtbewegliche, flüchtige Flüssigkeit mit angenehm aromatischem Geruch, die sich mit Wasser und nahezu allen org. Solventien beliebig mischen läßt. Aus wässrigen Lösungen läßt A. sich aussalzen.

Die technische Synthese von A. erfolgt durch Oxidation von ↑ Propen (s. Gleichung). Große Bedeutung besitzt auch die Hock-Synthese, die unter ↑ Cumol beschrieben ist.



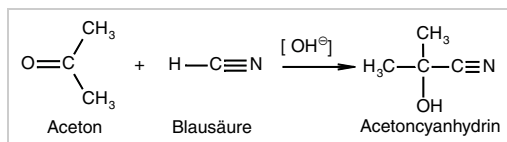
Aceton-Herstellung durch Oxidation von Propen

A. bildet u. a. folgende Azeotrope:

Azeotrop-Komponenten	Zusammensetzung (Gew.-%)	Siedepunkt (°C)
A./Tetrachlormethan	88,5/11,5	56,1
A./Chloroform	20,0/80,0	64,7
A./Cyclohexan	67,0/33,0	53,0
A./Cyclopentan	36,0/64,0	41,0
A./Hexan	59,0/41,0	49,8
A./Methanol	88,0/12,0	55,7
A./Pentan	21,0/79,0	32,0

A. ist das einfachste und zugleich mengenmäßig bedeutendste Keton und zeigt die typischen Ketonreaktionen. In alkalischem Medium und mit konz. ↑ Schwefelsäure treten Kondensationen ein (s. unter ↑ Diacetonalkohol und ↑ Mesitylen). Gegen Oxidationen ist A. sehr widerstandsfähig und nur sehr starke Oxidationsmittel überführen es in ↑ Essigsäure und ↑ Ameisensäure. Mit alkalischer Iodlösung liefert A. ↑ Iodoform. Eine der technisch wichtigsten Umsetzungen des A. ist die Cyanhydrin-Bildung (s. Gleichung).

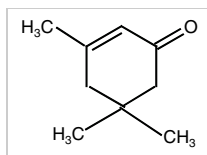
*Cyanhydrine* ( $\alpha$ -Hydroxycarbonitrile) bilden sich generell bei Anlagerung von ↑ Cyanwasserstoff an Carbonylgruppen. Die saure Hydrolyse der Cyanhydrine liefert  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren.



Bildung von Acetoncyanhydrin

Das *Acetoncyanhydrin* wird weiter zu ↑ *Methacrylsäure* und ↑ *Methylmethacrylat* umgesetzt.

A. ist ebenfalls Ausgangsprodukt für folgende wichtige Verbindungen: ↑ *Diacetonalkohol*, ↑ *Mesityloxid*, *Methylisobutylketon* (s. unter ↑ *Mesityloxid*), *Bisphenol A* (s. unter ↑ *Epoxidharze*), ↑ *Keten* und *Isophoron*.



Isophoron, ein technisches Lösungsmittel

*Isophoron* (s. Abbildung) bildet sich aus A. unter verschiedenen Bedingungen unter saurer oder alkalischer Katalyse. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit (Schmp.  $-8^{\circ}\text{C}$ , Sdp.  $215^{\circ}\text{C}$ ), in Wasser zu 1,2g/100 ml löslich, mit org. Solventien mischbar, die technisch vielfach als Lösungsmittel verwendet wird (Polymerstoffe, Kleber, Lacke).

Die elektrolytische Reduktion ebenso wie die Reduktion durch unedle Metalle wie z. B. ↑ *Magnesium* führt zum ↑ *Pinakol*.

A. ist so ein bedeutendes großtechnisches Basisprodukt (Welt-Jahreserzeugung weit über eine Million Tonnen), das zu ca. 80 % der erzeugten Menge zu o. g. Produkten weiter umgesetzt wird.

Wegen seiner überragenden Lösungseigenschaften wird A. darüber hinaus in großem Maßstab als Lösungs-, Extraktions- und Kristallisationsmittel in nahezu allen Bereichen chemischer Produktion eingesetzt. Große Anteile fallen auf die Verarbeitung von Cellulose-Derivaten und auf die Lack- und Klebstoff-Industrie. Ferner wird es auf dem Kosmetiksektor (Nagellackentferner) verwendet sowie in vielen Technik-Bereichen als Entfettungs- und Reinigungsmittel gebraucht. In der Mikroskopie dient es als Ethanol-Ersatz zum Entwässern von Präparaten.

Außerdem dient A. als Lösungsmittel für ↑ *Acetylen*.

► A. kann wohl als das nach dem Ethanol am wenigsten toxische der technisch wichtigen Lösungsmittel bezeichnet werden. Auf der Haut verursacht es Trockenheit. Inhalation größerer Dosen erzeugt Bronchialreizung, Müdigkeit und Kopfschmerz. Sehr hohe Dosen wirken narkotisch. Ernsthafte Vergiftungen sind selten. Gleichwohl ist natürlich jeder unnötige Kontakt zu vermeiden. A. ist sehr leichtentzündlich.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$   $M_R = 58,08$  C 62,04 % H 10,41 % O 27,55 %

$t_{\text{Smp}}$   
 $-94^{\circ}\text{C}$

$t_{\text{Sdp}}$   
 $56,5^{\circ}\text{C}$

$d$   
 $0,79 \text{ g/cm}^3$

$\eta$   
 $0,33 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

$C_p$   
 $125 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$

$\Delta_{\text{S}}H$   
 $5,7 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_{\text{V}}H$   
 $31 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_{\text{B}}H$   
 $-249 \text{ kJ/mol}$

$S^{\circ}$   
 $200 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$

$Q_{\text{C}}$   
 $-1788 \text{ kJ/mol}$

$t_{\text{krit}}$   
 $263,3^{\circ}\text{C}$

$P_{\text{krit}}$   
 $4,78 \text{ MPa}$

$d_{\text{krit}}$   
 $0,278 \text{ g/cm}^3$

$t_{\text{trip}}$

MAK  
 $1200 \text{ mg/m}^3$

R-Satz  
11-36-66-67

S-Satz  
9-16-26

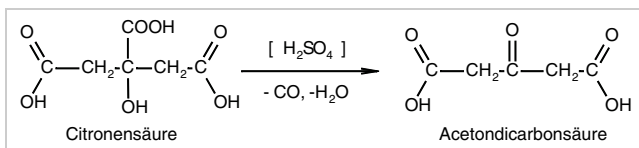
## Acetondicarbonsäure

Acetonedicarboxylic acid

3-Oxo-glutarsäure

Kristallisiert in farblosen Nadeln, die in Wasser und Ethanol sehr gut löslich, in Diethylether oder Chloroform praktisch unlöslich sind. Mit dem pKs-Wert 3,1 ist die A. eine starke organische Säure.

A. entsteht bei der Einwirkung von konz. ↑ *Schwefelsäure* auf ↑ *Citronensäure* (s. Gleichung).



Bildung der Acetondicarbonsäure aus Citronensäure

Die A. ist sehr unbeständig und zerfällt beim Erwärmen leicht in ↑ Aceton und zwei Moleküle ↑ Kohlenstoffdioxid.

Die A. dient, auch in Form ihrer Ester (s. z. B. unter ↑ Atropin), ausschließlich präparativen Zwecken.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$   $M_R = 146,10$  C 41,11 % H 4,14 % O 54,76 %

$t_{\text{Zersetzung}}$   
138 °C (Z)

$t_{\text{Sdp}}$

$d$

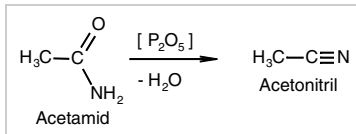
$\eta$

## Acetonitril

Acetonitrile

Eine wasserklare, etherartig riechende Flüssigkeit, die mit Wasser und den meisten org. Solventien beliebig mischbar ist. Lediglich mit gesättigten Kohlenwasserstoffen ist A. nicht mischbar.

Technisch wird A. als Nebenprodukt der Herstellung von ↑ Acrylnitril nach dem Ammonoxidationsverfahren aus ↑ Propen erhalten. Eine mögliche Laborsynthese ist die Dehydratisierung von ↑ Acetamid mit wasserabsplattendenden Reagenzien (s. Gleichung).

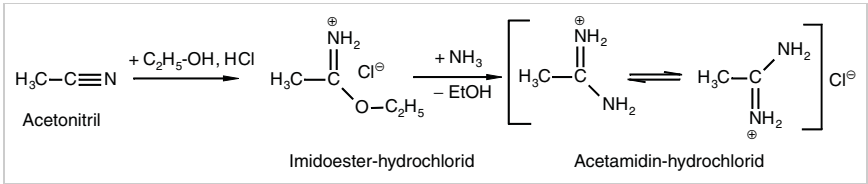


Dehydratisierung von Acetamid zu Acetonitril

A. bildet u. a. folgende Azeotrope:

Azeotrop-Komponenten	Zusammensetzung (Gew.-%)	Siedepunkt (°C)
A./Benzol	34,0/66,0	73,0
A./Ethanol	43,0/47,0	72,9
A./Ethylacetat	23,0/77,0	74,8
A./Methanol	81,0/19,0	63,5
A./Wasser	83,7/16,3	76,5

Generell sind *Nitrile* auch nach der Kolbe-Nitril-Synthese zugänglich (s. unter ↑ Benzylchlorid). Die saure Verseifung der Nitrile liefert die entsprechenden Carbonsäuren. Setzt man Nitrile in wasserfreien Alkoholen mit ↑ Chlorwasserstoff um, bilden sich die *Imidoester* als Hydrochloride, die durch Wasser leicht zu den entsprechenden Estern hydrolysiert werden. Die Imidoester ergeben mit Aminen die *Amidine*, wie es für die Bildung von *Acetamidin-Hydrochlorid* formuliert ist (s. Schema).



Bildung von Acetamidin-Hydrochlorid

Es bildet gelbliche, hygroskopische Kristalle vom Schmp. 165 °C, die in Wasser und Ethanol gut löslich sind und wird vor allem zur Heterocyclen-Synthese präparativ genutzt.

A. ist ein hochpolares, nicht protisches Lösungsmittel, das auch viele anorganische Salze zu lösen vermag. Es ist ein ausgesprochenes Speziallösungsmittel, was dann verwendet wird, wenn es auf hohe Polarität, hohe Dielektrizitätskonstante, ionisierende Wirkung usw. ankommt, z. B. in der Elektrochemie, bei nicht wässrigen Titrationen etc. Daneben dient es zur gezielten Extraktion von Verunreinigungen (z. B. Phenole) aus Benzinfractionen, da A. mit letzteren nicht mischbar ist (s. o.). A. ist auch ein viel verwendeter Eluent in der HPLC-Analytik.

► A. ist giftig. Eine Inhalation ist unbedingt zu vermeiden. A. bewirkt ferner Hautreizungen.

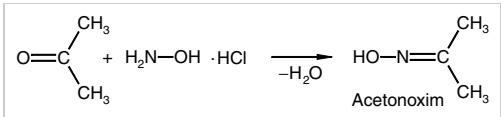
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N    M <sub>R</sub> = 41,05    C 58,52 %    H 7,37 %    N 34,12 %					
$t_{\text{Smp}}$ -45 °C	$t_{\text{Sdp}}$ 82 °C	$d$ 0,78 g/cm <sup>3</sup>	$\eta$ 0,44 mPa · s		
$C_p$ 91 J/(K · mol)	$\Delta_{\text{S}}H$ 9 kJ/mol	$\Delta_{\text{V}}H$ 30 kJ/mol	$\Delta_{\text{B}}H$ 40 kJ/mol	$S^\circ$ 149 J/(K · mol)	$Q_{\text{C}}$ -1256 kJ/mol
$t_{\text{krit}}$ 274 °C	$P_{\text{krit}}$ 4,8 MPa	$d_{\text{krit}}$ 0,23 g/cm <sup>3</sup>	$t_{\text{trip}}$		
MAK 70 mg/m <sup>3</sup>	R-Satz 11-23/24/25	S-Satz 16-27-45			

## Acetonoxim

Acetoxime

Bildet farblose Kristalle von chloralähnlichem Geruch, die sich in Wasser, Ethanol, Diethylether und Petrol-ether gut lösen.

A. wird auf einfache Weise erhalten, indem man äquimolare Mengen Hydroxylamin-Hydrochlorid (s. unter ↑ Hydroxylamin) und ↑ Aceton zusammen in wässriger Lösung stehen läßt (s. Gleichung). A. läßt sich anschließend mit ↑ Diethylether extrahieren.



Bildung von Acetonoxim

A. ist ein Synthese-Baustein.

$C_3H_7NO$   $M_R = 73,09$  C 49,30 % H 9,65 % N 19,16 % O 21,89 %

 $t_{Smp}$   
60 °C

 $t_{Sdp}$   
135 °C
 $d$  $\eta$  $C_p$  $\Delta_S H$  $\Delta_V H$ 
 $\Delta_B H$   
− 140 kJ/mol
 $S^\circ$ 
 $Q_C$   
− 2052 kJ/mol

MAK

R-Satz

 S-Satz  
22-24/25

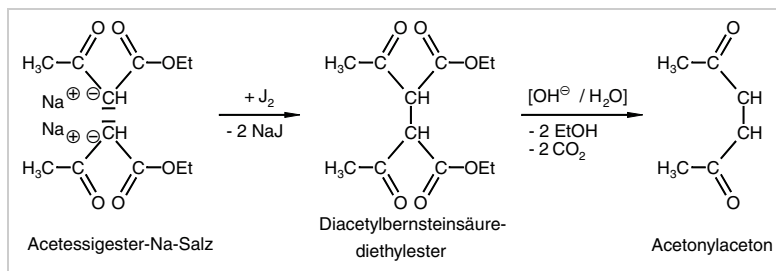
## Acetonylacetone

Acetonylacetone

2,5-Hexandion

Eine wasserklare, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser, Ethanol und Diethylether gut löst.

A. wird durch Ketonspaltung (s. hierzu unter ↑ Acetessigsäureethylester) von *Diacetylbernsteinsäureester* erhalten, der seinerseits aus dem Na-Salz von ↑ Acetessigsäureethylester mittels ↑ Iod darstellbar ist (s. Schema).



Synthese von Acetonylacetone

A. ist das einfachste *1,4-Diketon* und besitzt präparative Bedeutung zur Synthese von Heterocyclen aus der Pyrrol-, Furan- und Thiophen-Reihe.

► A. wirkt etwas hautreizend und bei Inhalation höherer Dosen narkotisch.

 $C_6H_{10}O_2$   $M_R = 114,14$  C 63,14 % H 8,83 % O 28,03 %

 $t_{Smp}$   
− 5 °C

 $t_{Sdp}$   
194 °C

 $d$   
0,97 g/cm<sup>3</sup>
 $\eta$ 

MAK

R-Satz

 S-Satz  
23-24/25

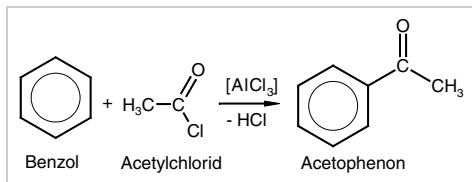
## Acetophenon

Acetophenone

Methyl-phenylketon

Eine farblose cumarinartig riechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist, sich aber mit den meisten org. Solventien mischen läßt.

A. ist das einfachste aromatisch-aliphatische Keton. Es wird synthetisch z. B. erhalten durch Friedel-Crafts-Acylierung von  $\uparrow$  Benzol mit  $\uparrow$  Acetylchlorid (oder  $\uparrow$  Essigsäureanhydrid) in Gegenwart von  $\uparrow$  Aluminiumchlorid (s. Gleichung, zum Mechanismus der F.-C.-Acylierungen s. unter  $\uparrow$  Benzophenon).



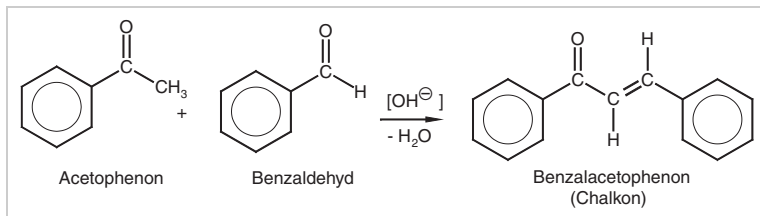
Synthese von Acetophenon

A. bildet u. a. folgendes Azeotrop:

Azeotrop-Komponenten	Zusammensetzung (Gew.-%)	Siedepunkt (°C)
A./Octanol	12,5/87,5	195,0

A. kommt auch natürlich vor in zahlreichen etherischen Ölen, z. B. im Pappelknospenöl.

A. dient in Einzelfällen als Lösungsmittel, überwiegend jedoch als Synthesebaustein. Die Methylgruppe ist aktiv und zu Kondensationen fähig. So liefert die Kondensation mit aromatischen Aldehyden die als „Chalkone“ bezeichneten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten aromatischen Ketone, z. B. mit  $\uparrow$  Benzaldehyd (s. Gleichung).



Kondensation von Acetophenon zu Chalkonen

A. wird auch als Riechstoff verwendet zur Überdeckung störender Gerüche, z. B. in Farben.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ $M_R = 120,15$ C 79,97 % H 6,71 % O 13,32 %					
$t_{\text{Smp}}$ 20 °C	$t_{\text{Sdp}}$ 202 °C	$d$ 1,03 g/cm <sup>3</sup>	$\eta$ 1,6 mPa · s		
$C_p$ 227 J/(K · mol)	$\Delta_S H$	$\Delta_V H$	$\Delta_B H$ -142 kJ/mol	$S^\circ$	$Q_C$ -4140 kJ/mol
MAK	R-Satz 22-36	S-Satz 26			

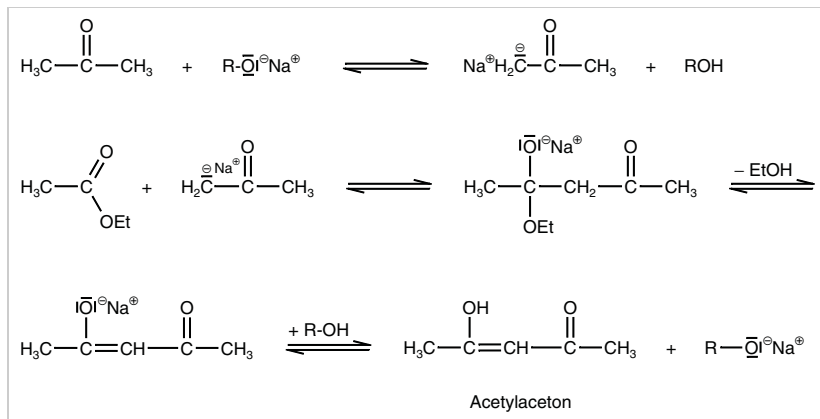
## Acetylaceton

Acetylacetone 2,4-Pentandion

Eine wasserklare, angenehm esterartig riechende, leichtentzündliche Flüssigkeit, die sich in Wasser löst (bei 20 °C ca. 12 g/100 ml) und mit den meisten org. Solventien mischbar ist. Mit ethanolischer Eisen(III)chlorid-Lösung färbt sich A. intensiv rot. Durch Erhitzen mit Alkali wird A. in  $\uparrow$  Essigsäure und  $\uparrow$  Aceton gespalten.

Die Darstellung von A. gelingt durch Claisen-Kondensation zwischen ↑ Essigsäureethylester und ↑ Aceton (s. Gleichung).

Bei der *Claisen-Kondensation* handelt es sich um eine Aldol-Reaktion (s. unter ↑ Diacetonalkohol), bei der als Carbonylkomponente stets ein Ester fungiert (deshalb auch als *Esterkondensation* bezeichnet), während als Methylenkomponente der gleiche Ester oder ein Keton oder ein Nitril zum Einsatz kommt. Als Hilfsbase dient ein Alkalialkoholat (s. Schema).



Claisen-Kondensation zur Herstellung von Acetylaceton

Die Claisen-Kondensation erlaubt also folgende Umsetzungen:

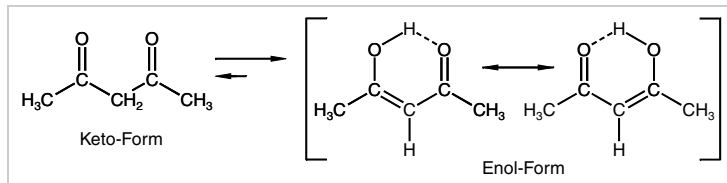
Ester + Ester → *β-Ketoester*

Ester + Keton → *β-Diketone*

Ester + Nitril → *β-Ketonitrile*

Die Reaktionsprodukte sind trifunktionelle Verbindungen (die aciden Methylenprotonen mitgerechnet), die zu zahlreichen weiteren Umsetzungen fähig sind. Da alle Schritte der Claisen-Kondensation Gleichgewichtsreaktionen sind, können die Produkte durch Alkalialkoholat wieder gespalten werden, was als *Esterspaltung* bezeichnet wird. Zur Säurespaltung und Ketonspaltung s. unter ↑ Acetessigsäureethylester.

Beim A. liegt das Keto-Enol-Gleichgewicht anders als beim ↑ Acetessigsäureethylester weit auf der Seite des Enols, weil im Enol ein konjugiertes Doppelbindungssystem vorliegt (s. Schema), das zudem durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke begünstigt ist.



Keto-Enol-Tautomerie im Acetylaceton

A. besitzt folgende Besonderheit: es bildet mit verschiedenen Metallkationen, besonders von Cu, Fe, Cr, Al und Be Innerkomplexe, die so stark sind, daß sie sich als solche z. B. in ↑ Diethylether und ↑ Chloroform

lösen, unzersetzt verdampfen und destillieren lassen und in wässriger Lösung nicht hydrolysiert werden. Diese Komplexe, als *Acetylacetonate* bezeichnet, werden z. B. als Siccative verwendet.

A. hat ferner Bedeutung als Lösungsmittel und als Ausgangsprodukt zur Heterocyclen-Synthese.

► A. wirkt reizend auf Haut und Schleimhäute.

$C_5H_8O_2$   $M_R = 100,11$  C 59,98 % H 8,05 % O 31,96 %

$t_{Smp}$   
−23 °C

$t_{Sdp}$   
140 °C

$d$   
0,97 g/cm<sup>3</sup>

$\eta$

$C_p$

$\Delta_S H$

$\Delta_V H$   
34 kJ/mol

$\Delta_B H$   
−427 kJ/mol

$S^\circ$

$Q_C$   
−2685 kJ/mol

MAK

R-Satz  
10-22

S-Satz  
23-24/25

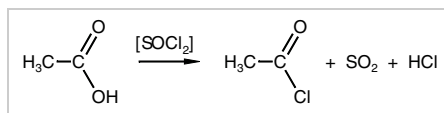
## Acetylchlorid

Acetyl chloride

Essigsäurechlorid

Eine wasserklare, leichtbewegliche, an feuchter Luft rauchende, stechend riechende Flüssigkeit, die sich in inerten org. Solventien wie Diethylether oder Chloroform löst, von Wasser oder Alkoholen mit heftiger Reaktion zu ↑ Essigsäure bzw. zu den entsprechenden Essigsäureestern umgesetzt wird.

Die Herstellung von A. kann durch Reaktion von ↑ Essigsäure mit ↑ Phosphortrichlorid oder ↑ Thionylchlorid erfolgen (s. Gleichung).



Herstellung von Acetylchlorid

A. dient präparativ als Acylierungsmittel (z. B. F.-C.-Acylierung, s. unter ↑ Benzophenon) und zur Herstellung von Metallchloriden.

► A. übt sehr starke Reizwirkung auf Haut und Schleimhäute, vor allem auf die Augen aus. Inhalation und Kontakt mit Haut und Augen streng vermeiden.

$C_2H_3ClO$   $M_R = 78,50$  C 30,60 % H 3,85 % Cl 45,16 % O 20,38 %

$t_{Smp}$   
−112 °C

$t_{Sdp}$   
52 °C

$d$   
1,10 g/cm<sup>3</sup>

$\eta$

$C_p$   
117 J/(K · mol)

$\Delta_S H$

$\Delta_V H$   
30 kJ/mol

$\Delta_B H$   
−272 kJ/mol

$S^\circ$

$Q_C$

$t_{krit}$   
189 °C

$P_{krit}$   
5,57 MPa

$d_{krit}$   
0,33 g/cm<sup>3</sup>

$t_{trip}$

MAK

R-Satz  
11-14-34

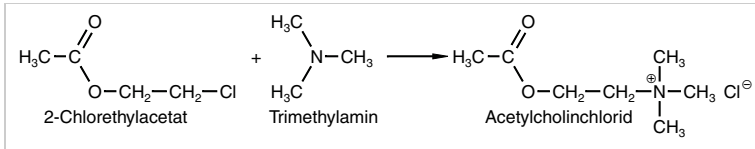
S-Satz  
9-16-26-45

## Acetylcholin

### Acetylcholine

A. besitzt ein quartäres N-Atom und kommt deshalb stets als Salz mit anionischem Gegenion vor. In den Handels- und Anwendungsformen ist das Anion durchweg ein Chlorid-Ion, weshalb in diesem Falle vom *Acetylcholinchlorid* zu sprechen ist. Als solches bildet A. farblose, leicht zerfließliche Kristalle, die sich in Wasser und Ethanol sehr gut lösen, in Diethylether dagegen unlöslich sind. In heißem Wasser und in alkalischem Medium erfolgt Zersetzung.

Eine Synthese von Acetylcholinchlorid gelingt durch Umsetzung von 2-Chlorethylacetat mit Trimethylamin (s. Gleichung).



Synthese von Acetylcholinchlorid

Im tierischen Organismus erfolgt die Bildung von A. durch Acetylierung von  $\uparrow$  Cholin mittels Acetyl-Coenzym A (s. unter  $\uparrow$  Coenzym A):



A. wird in der Literatur meist als ACh bezeichnet, wie es hier im folgenden auch geschieht.

Die Biosynthese des ACh erfolgt in den präsynaptischen Enden (s. unten) der Nervenfasern (Axone), wo es dann in Vesikeln gespeichert wird. Die zur Synthese erforderlichen Enzyme werden im Nervenzellkörper gebildet und gelangen durch axonalen Transport an das Axonende. Die Zellkörper von *Nervenzellen* (*Neurone*) besitzen zwei Arten von Fortsätzen: die *Dendriten* und ein *Axon*. Die zahlreichen Dendriten eines Neurons sind kurze Fortsätze, die sich baumartig verzweigen. An diesen dendritischen Fortsätzen enden zahlreiche Axone anderer Neurone in Synapsen (axodendritische Synapsen, s. unten), deren Signale zum Zellkörper geleitet werden. Auch am Zellkörper enden Axone anderer Neurone in axosomatischen Synapsen. Das Axon ist ein langer Fortsatz (teilweise über 1 m lang), durch den das Neuron seine eigenen Signale an andere Zellen weiterleitet. Das Axon weist ebenfalls terminale Verästelungen auf, die an die Dendriten und Zellkörper anderer Neurone bzw. an andere Erfolgszellen wie Drüsenzellen oder Muskelzellen (z. B. über neuromuskuläre Synapsen, s. unten) anbinden. Zusammenfassend kann man sagen, daß der Nervenzellkörper die ihm vor allem über die Dendriten zugehenden Signale aufsummiert. Wird ein bestimmter Schwellenwert erreicht, leitet das Neuron ein Signal als Aktionspotential über sein Axon an andere Zellen weiter.

ACh ist einer der bedeutendsten *Neurotransmitter*. Die Funktion von Neurotransmittern ist für die Signalübertragung im Körper und für das Verständnis der physiologischen Wirkung zahlloser Substanzen (z. B. körpereigene Stoffe, Pharmaka, Toxine, Drogen) von so grundlegender Bedeutung, daß dies hier etwas ausführlicher und im Zusammenhang dargestellt werden soll. An sehr vielen Stellen dieses Buches kann dann hierauf verwiesen werden.

### Die Gliederung des Nervensystems

Die Aufgabe des Nervensystems ist die Signalübertragung im Körper. Von außen und von innen einwirkende Reize werden als Signale zur Schaltzentrale weitergeleitet, die Zentrale ihrerseits verarbeitet die Signale und sendet Impulse zu den einzelnen Organen und Muskeln. Die Schaltzentrale ist das *Zentralnervensystem* (ZNS), also Gehirn und Rückenmark, sämtliche Zu- und Ableitungen, also Nerven, vom und zum ZNS faßt man als das periphere Nervensystem zusammen. Die zum ZNS führenden Nervenbahnen werden als *Afferenzen*, die vom ZNS kommenden als *Efferenzen* bezeichnet.

Das gesamte periphere Nervensystem läßt sich nun funktionell und strukturell aufteilen in das somatische und das vegetative System.

Das *somatische System*: leitet die Reize von den Sinnesorganen (sensibles System) zum ZNS und es umfaßt zudem die der Willkürmotorik unterworfenen Nervenbahnen (motorisches System).

Das *vegetative System*: steuert und koordiniert die der Willkür nicht unterliegenden Funktionen der inneren Organe (Kreislauf, Atmung, Verdauung, Drüsen usw.).

Das vegetative System wiederum besteht aus den beiden Teilsystemen des *Sympathikus* und *Parasympathikus*. Dabei handelt es sich um zwei morphologisch und funktionell unterscheidbare Gruppen von Efferenzen, also vom ZNS zu den Organen führende Nervenbahnen. Jedes Organ wird jeweils von beiden innerviert und beide üben überwiegend jeweils gegensätzliche (antagonistische) Wirkung im Organ aus. Grob charakterisierend sei nur gesagt, daß die *Sympathikuserregung* den Körper auf Leistung und Anstrengung, kurz auf Reaktion auf die Umwelt einstellt (ergotrope Reaktion = Aktivierung von Herz, Kreislauf, Atmung, Deaktivierung der Verdauung), eine *Parasympathikuserregung* umgekehrt eine tropotrope Reaktion hervorruft, also der Restitution des Körpers dient (Abnahme von Herz-, Kreislauf- und Atmungstätigkeit, Zunahme der Verdauungstätigkeit).

## Die Übertragung des Nervensignals

### a) Bau der chemischen Synapsen

Die Nerven transportieren elektrische Signale (die sie z. B. von den Sinnesorganen erhalten, oder die das ZNS an sie abgibt), die schließlich übertragen werden müssen, sei es auf eine andere Nervenzelle zwecks Weiterleitung (z. B. im Gehirn) oder auf das Erfolgsorgan zwecks Auslösung einer Reaktion (z. B. Muskel-erregung). Diese Übertragung der durch das Axon einer Nervenzelle geleiteten Erregung auf eine andere Zelle (Nervenzelle, Drüsenzelle, Muskelzelle) erfolgt stets in einer sogenannten *Synapse*, die man also als Umschaltstelle bezeichnen kann. Es gibt chemische und elektrische Synapsen, wobei aber die chemischen die weitaus häufigsten und auch wichtigsten sind, die hier besprochen werden. Obwohl es Unterschiede in der Morphologie der chemischen Synapsen je nach Ort und physiologischer Aufgabe gibt (s. unten), ist ihr Bau-Prinzip weitgehend identisch, welches nun näher dargestellt sei.

Das ein Signal leitende Axon endet an der Synapse in der präsynaptischen Membran, angrenzend an die postsynaptische Membran, die zu der Zielzelle gehört, die das Signal empfangen soll. Der Raum zwischen beiden Membranen bildet den synaptischen Spalt. Das Axonende vor der präsynaptischen Membran ist etwas aufgeweitet und enthält zahlreiche *Vesikel* (kleine Bläschen), die eine niedermolekulare Substanz als Neurotransmitter, also z. B. das ACh, bevorraten. In der postsynaptischen Membran befinden sich die molekularen Rezeptoren, an die der Neurotransmitter anbindet (s. unten). Eine Synapse besteht also grob gesagt aus den beiden sich gegenüberliegenden Membranen und dem synaptischen Spalt.

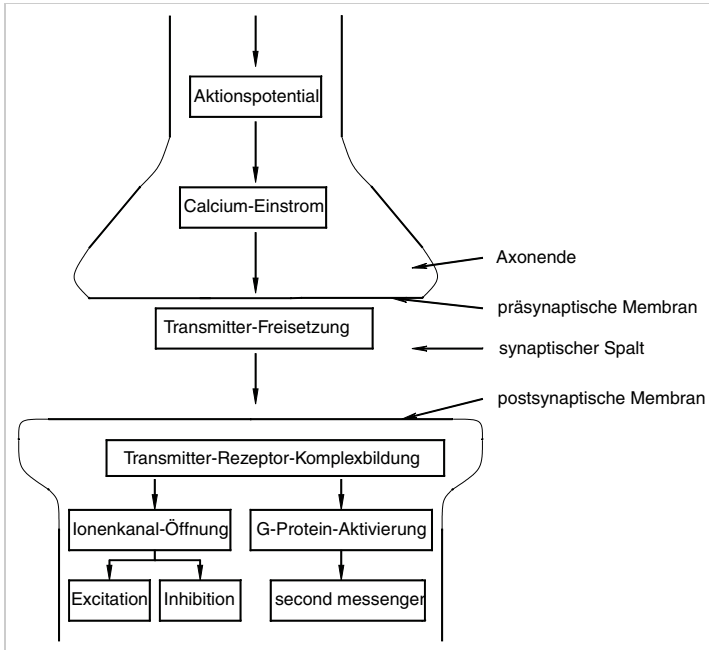
### b) Funktion der chemischen Synapsen

Kommt entlang des Axons ein elektrischer Impuls (Aktionspotential) an der präsynaptischen Membran an, öffnen sich in dieser Ionenkanäle, durch die Calciumionen von außen in die Axonendigung hineinströmen. Die Calciumionen aktivieren die Verschmelzung der o.g. Vesikel mit der präsynaptischen Membran und in der Folge die explosionsartige Ausschüttung des Transmitters in den synaptischen Spalt. Der Transmitter gelangt durch Diffusion durch den synaptischen Spalt an die Rezeptoren der postsynaptischen Membran und bindet an diese an. Diese Anbindung erzeugt die jeweilige Zellantwort. Der Mechanismus, nach dem die Zellantwort ausgelöst wird, hängt vom Rezeptortyp ab.

### c) Die Rezeptoren

*Rezeptoren* für Neurotransmitter sind Proteinmoleküle, die in die Zellwände eingelagert sind, sie durchragen die Zellmembran, besitzen also ein extra- und intrazelluläres Ende (zum Aufbau der Zellmembranen s. unter 1 Phospholipide). Das extrazelluläre Ende eines bestimmten Rezeptormoleküls besitzt eine spezifische Andockstelle für einen bestimmten Transmitter. Man unterscheidet nun zwei Rezeptortypen: kanalbildende Rezeptoren und G-Protein-gekoppelte Rezeptoren.

Kanalbildende Rezeptoren öffnen bei Andockung des Transmitters einen Ionenkanal, durch den dann Ionen aus der Zelle heraus oder in die Zelle hineindiffundieren können (ein wichtiges Beispiel ist der ACh-Rezeptor an der Skelettmuskelzelle, s. unten). Hierdurch wird das Zellpotential geändert (Depolarisation oder Potentialverstärkung), also ein elektrisches Signal erzeugt (näheres s. unten).



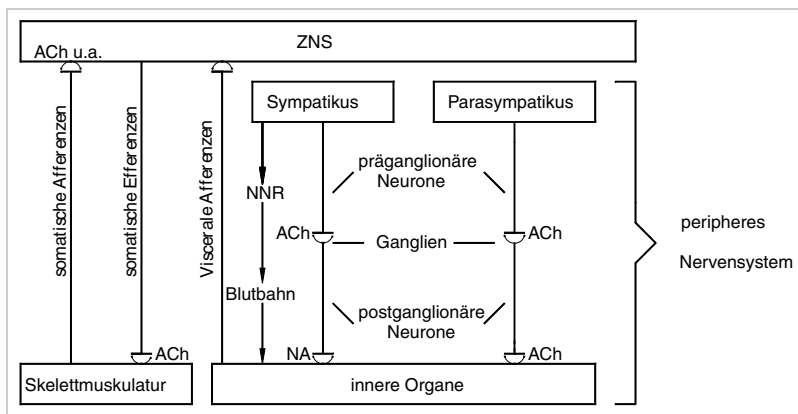
Schematische Darstellung der chemisch-synaptischen Signalübertragung (Neurotransmission)

G-Protein-gekoppelte Rezeptoren setzen bei der Transmitter-Anbindung eine komplizierte Reaktionskaskade in der Zelle in Gang: zunächst verändert das Rezeptorprotein unter der Transmitterwirkung seine Konformation auf eine Weise, daß es am intrazellulären Ende mit einem *G-Protein* (*Guanylnucleotid-bindendes Protein* = G-Protein), das sich an der Zellmembran-Innenseite befindet, Kontakt aufnimmt. Diese Kontaktaufnahme bewirkt Abspaltung von *Guanosindiphosphat* vom G-Protein und Anknüpfung von *Guanosintriphosphat* an eine Untereinheit des G-Proteins. Diese Untereinheit trennt sich nun ab und diffundiert an ein membranständiges Effektorprotein. Je nach Effektorprotein werden nun verschiedene Kaskaden ausgelöst. Wichtige *Effektorproteine* sind die Adenylatcyclase (katalysiert die Bildung von  $\uparrow$  3,5-Adenosinmonophosphat), die Phospholipase C (bewirkt Abspaltung des Botenstoffes *Inositoltriphosphat* aus *Phosphatidylinositol*, einem Typ der  $\uparrow$  Phospholipide), die *Guanylatcyclase* (bildet *cGMP*, analog cAMP, und aktiviert eine Proteinkinase), die Phospholipase  $A_2$  (bewirkt Freisetzung von  $\uparrow$  Arachidonsäure, s. auch unter  $\uparrow$  Prostaglandine) sowie kanalbildende Proteine. Die beschriebene Signalübertragung ist vorstehend im Schema nochmals zusammengefaßt.

ACh ist ein wichtiges Beispiel für einen Transmitter, der mit beiden Rezeptortypen reagiert. Um jedoch die Wirksamkeit von ACh genauer darzustellen, muß das vegetative Nervensystem näher betrachtet werden.

## Die vegetativen Efferenzen

Die vom ZNS wegführenden Efferenzen des Sympathikus und Parasympathikus haben eine Besonderheit, nämlich ihren Aufbau aus jeweils zwei Neuronen, die durch ein sogenanntes *Ganglion* getrennt sind, so daß jede sympathische und parasympathische Bahn unterteilt werden kann in ein prä- und ein postganglionäres Neuron. Das Ganglion ist eine Synapse, in der vom prä- auf das postganglionäre Neuron umgeschaltet wird und man kann mithin unterscheiden zwischen ganglionären und postganglionären Synapsen (mit letzteren binden Sympathikus und Parasympathikus am Erfolgsorgan an). Sympathikus und Parasympathikus unterscheiden sich nun (außer durch ihre Ursprungsorte im ZNS und der anatomischen Lokalisierung ihrer Ganglien) durch die in ihren postganglionären Synapsen wirksamen Neurotransmitter: während in allen ganglionären Synapsen ACh als Transmitter wirkt, ist ACh nur in den postganglionären Synapsen des Parasympathikus als Transmitter aktiv, nicht dagegen in denen des Sympathikus. Hier ist  $\uparrow$  Noradrenalin der Transmitter. ACh dient ferner in den neuromuskulären Synapsen (man bezeichnet sie auch als motorische Endplatten) als Transmitter, also an den Stellen, wo die vom ZNS zur quergestreiften Skelettmuskulatur führenden willkürlich beeinflussbaren (nicht vegetativen) Neuronen, die auch nicht durch ein Ganglion getrennt sind, ihre Signale auf den Muskel übertragen.



Gliederung des Nervensystems mit den synaptischen Schaltstellen und wirksamen Neurotransmittern

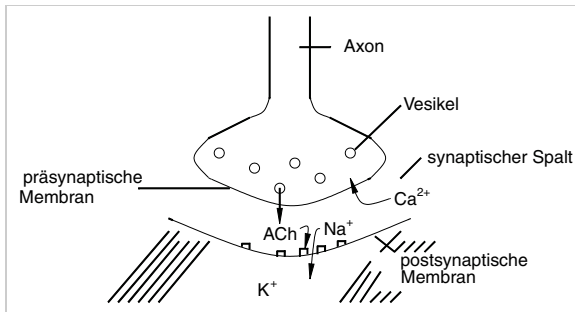
Die von den inneren Organen zum ZNS führenden Bahnen sind zwar vegetativ, lassen sich aber nicht sympathisch oder parasympathisch zuordnen und werden als viscerale Afferenzen bezeichnet. Die *Nebennierenrinde* (NNR) kann als ein sympathisches Ganglion aufgefaßt werden, das seine Transmitter  $\uparrow$  Adrenalin und  $\uparrow$  Noradrenalin allerdings in die Blutbahn abgibt, von wo sie in die Erfolgsorgane gelangen. Im vorstehenden Schema sind die Verhältnisse skizziert.

## Die neuromuskuläre Synapse

Besonders gut untersucht ist die Signalübertragung in der neuromuskulären Synapse. Da es sich hierbei um eine für den gesamten Organismus sehr wichtige Nahtstelle handelt, seien die Vorgänge genauer dargestellt. Bei Ankunft eines Aktionspotentials am Axonende werden aus mehreren hundert Vesikeln pro Axon ca. 4000 ACh-Moleküle pro Vesikel in den synaptischen Spalt der neuromuskulären Synapse ausgeschüttet, die durch Diffusion an die Rezeptoren der postsynaptischen Membran gelangen. Diese Rezeptoren stellen kanalbildende Proteine dar (s. oben): jeder Rezeptor besteht aus 5 Protein-Untereinheiten, die zusammen eine zylinderförmige Struktur in der Membran aufbauen. Bei Anbindung von ACh öffnet sich dieser Zylinder zu einem Kanal, durch den Natriumionen in die Zelle einströmen. Dieser Natrium-Einstrom bewirkt *Depolarisation* der Membran, was etwas näher begründet sei. Allgemein weisen Zellen im Innern (relativ

zum Außenraum) hohe Kalium- und niedrige Natrium-Konzentrationen, der Außenraum hingegen höhere Natrium- und niedrige Kalium-Konzentrationen auf (s. auch unter  $\uparrow$  Natrium). Anionen sind im Zellinnern vor allem proteinischer Natur, im Außenraum vor allem Chlorid-Ionen. Durch die Zellmembran können dem Konzentrationsgefälle folgend durch stets geöffnete Kaliumkanäle einige Kaliumionen nach außen wandern ohne daß die proteinischen Gegenionen zu folgen vermögen. Ein Einstrom von Natriumionen ist wegen geschlossener Na-Kanäle nicht möglich. Dies führt zu einer negativen Aufladung des Zellinnenraumes von ca.  $-70$  mV, eine Potentialdifferenz, die also im wesentlichen ein *Kalium-Diffusionspotential* darstellt. Diese Negativ-Aufladung wird nun durch den Natrium-Einstrom infolge der ACh-Anbindung an den Rezeptor verringert, was einer Depolarisation entspricht. Erreicht diese Depolarisation einen Schwellenwert, werden in der Nachbarschaft dieses Natriumkanals in der Membran weitere Natriumkanäle geöffnet und der Potentialsprung pflanzt sich als *Aktionspotential* durch die Zelle und das Axon fort und kann auf andere Zellen übertragen werden.

Dieser Vorgang vollzieht sich außerordentlich schnell (im Millisekunden-Bereich). Der Transmitter ACh wird sehr schnell vom Rezeptor abgelöst und durch das im synaptischen Spalt vorhandene Enzym *Acetylcholinesterase* zu  $\uparrow$  Cholin und  $\uparrow$  Essigsäure gespalten und unwirksam gemacht. Die Depolarisation wird durch erhöhten Kaliumausstrom unmittelbar aufgehoben. Die Na-Ionen werden durch die stets wirksame Na/K-Pumpe wieder ausgeschleust. In der Zeichnung sind die Abläufe nochmals grob skizziert.



Schematische Darstellung der neuromuskulären Synapse

Die ACh-Rezeptoren der neuromuskulären Synapsen bewirken durch Reaktion mit dem Transmitter also eine Muskelregung, erzeugen ein excitatorisches Aktionspotential. Es gibt im Nervensystem darüber hinaus Rezeptoren, die bei Anbindung der für sie spezifischen Transmitter andere Ionenkanäle öffnen. So existieren im Gehirn Synapsen mit *GABA-Rezeptoren*, die bei Anbindung des hier wirksamen Neurotransmitters  $\uparrow$  4-Aminobuttersäure Kanäle für Chloridionen öffnen. Der Einstrom von Chloridionen in die Zelle verstärkt die Polarisation (erhöht die negative Ladung) d. h. die Zelle wird blockiert, die Synapse wirkt inhibitorisch.

Ach wirkt also an den ganglionären Rezeptoren, an den postganglionären parasympathischen Rezeptoren sowie an den Rezeptoren der motorischen Endplatte als Neurotransmitter. ACh ist ferner im ZNS zu einem geringen Anteil als Transmitter aktiv. Durch ACh erregbare Rezeptoren bezeichnet man als *cholinerg*. Durch  $\uparrow$  Noradrenalin erregbare Rezeptoren, sie befinden sich vor allem an den postganglionären sympathischen Synapsen, bezeichnet man als *adrenerg*. Man hat im ZNS zahlreiche weitere Neurotransmitter nachgewiesen, so vor allem die oben erwähnte  $\uparrow$  4-Aminobuttersäure (GABA),  $\uparrow$  Glycin,  $\uparrow$  Glutaminsäure,  $\uparrow$  Serotonin und  $\uparrow$  Dopamin, die teils excitatorisch, teils inhibitorisch wirken. In neuerer Zeit hat man auch peptidische Transmitter aufgefunden, wie die *Enkephaline*, die an opioide Rezeptoren u. a. im Gehirn anbinden.

Oben wurde bereits für ACh angedeutet, daß Rezeptoren, an die ein und derselbe Transmitter anbindet, sehr unterschiedlicher Natur sein und sehr verschiedene Reaktionen auslösen können. So öffnen die cholinergen Rezeptoren der Ganglien und der motorischen Endplatten Ionenkanäle, während die der parasympathischen

postganglionären Synapsen G-Protein-gekoppelt sind. Die adrenergen Rezeptoren sind zwar G-Protein-gekoppelt, lösen aber je nach Typus verschiedene Kaskaden aus.

Pharmakologisch lassen sich die Rezeptoren dann dadurch unterscheiden, daß sie mit bestimmten Substanzen reagieren oder nicht reagieren. So bezeichnet man die cholinergen Rezeptoren der motorischen Endplatte und der Ganglien auch als nicotinsche Rezeptoren (auf sie wirkt  $\uparrow$  Nicotin wie ACh, nicht aber  $\uparrow$  Muscarin), während man die cholinergen Rezeptoren der parasympathischen Synapsen als muscarinsche Rezeptoren benennt (auf sie wirkt Muscarin wie ACh, nicht aber Nicotin). Man kennt bisher 5 Subtypen der muscarinischen Rezeptoren ( $M_1$  bis  $M_5$ ). Unter den adrenergen Rezeptoren unterscheidet man pharmakologisch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Rezeptoren, die man in die  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ - sowie  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Subtypen weiter differenziert.

Die chemisch-synaptische Signalübertragung läßt sich also wie folgt zusammenfassen: durch ein am Axonende ankommendes elektrisches Signal wird ein chemischer Vorgang ausgelöst, nämlich die Komplexbildung eines Transmitters mit seinem Rezeptor. Dieser chemische Vorgang löst nun seinerseits wiederum ein elektrisches Signal oder weitere metabolische Reaktionen in der Erfolgszelle aus.

Die hier in groben Zügen dargestellte Neurotransmission besitzt große Bedeutung, weil auf den synaptischen Übertragungsvorgang in vielfältiger Weise eingegriffen werden kann:

z. B. die Transmitter-Freisetzung kann verhindert werden (z. B. durch Calcium-Blockade) oder der Transmitter-Abbau im synaptischen Spalt kann beschleunigt oder behindert werden oder die Rezeptoren können kompetitiv gehemmt werden usw.

Die sog. *Ultragifte* wie *Soman* (*Methylphosphonsäurefluoridpinacolylester*) und *Sarin* (*Methylphosphonsäurefluoridisopropylester*) und andere wirken als *Cholinesterase-Hemmer*, d. h. sie verhindern den Abbau von A.

Substanzen, die mit einem Rezeptor reagieren und ihn aktivieren, also Affinität und intrinsic activity zeigen, bezeichnet man als *Agonisten*, Substanzen, die zwar Affinität aber keine intrinsic activity besitzen, also Rezeptor-Blockade ausüben, sind entsprechend *Antagonisten*. Substanzen, die eine Rezeptor-Aktivität fördern nennt man allgemein auch *Mimetika*, Substanzen, die sie hemmen sind *Lytika*. Hinsichtlich der Wirkung auf das vegetative Nervensystem unterscheidet man demgemäß:

*Sympathomimetika*: direkte Sympathomimetika binden an Rezeptoren und imitieren Wirkung von  $\uparrow$  Adrenalin und  $\uparrow$  Noradrenalin (z. B.  $\uparrow$  Dopamin). Indirekte Sympathomimetika binden nicht an Rezeptoren sondern verlängern die Wirkung von Noradrenalin (z. B.  $\uparrow$  Amphetamin,  $\uparrow$  Cocain).

*Sympatholytika*: Wirken durch direkte Rezeptorblockade (z. B.  $\alpha$ -Blocker gegen Bluthochdruck,  $\beta$ -Blocker gegen Koronarinsuffizienz).

*Parasympathomimetika*: direkte Parasympathomimetika binden an muscarinsche Rezeptoren und imitieren Wirkung von ACh. Indirekte Parasympathomimetika hemmen die Wirkung der Acetylcholinesterase.

*Parasympatholytika*: blockieren die muscarinischen ACh-Rezeptoren (z. B.  $\uparrow$  Atropin)

*Ganglienblocker*: blockieren nicotinsche ACh-Rezeptoren der Ganglien (blockieren gleichermaßen die sympathische und parasympathische Übertragung, wirken blutdrucksenkend).

Am motorischen System angreifende Substanzen bezeichnet man als *Muskelrelaxantien*: depolarisierende Relaxantien wirken wie ACh und ergeben Dauerdepolarisation (z. B.  $\uparrow$  Succinylcholinchlorid), nicht-depolarisierende Relaxantien blockieren nicotinsche ACh-Rezeptoren und verhindern eine Depolarisation (z. B.  $\uparrow$  Tubocurarin).

Das Prinzip der chemischen Erregungsübertragung wurde 1921 durch Loewi experimentell nachgewiesen. Bis dahin glaubte man an eine direkte elektrische Weiterleitung von der Nerven- auf die Erfolgszelle, sodaß Loewis Entdeckung einen großen wissenschaftlichen Durchbruch bedeutete. In den 1950er Jahren fand man im ZNS allerdings auch rein *elektrische Synapsen*.

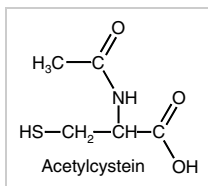
ACh kommt auch in vielen Pflanzen vor, so in Kartoffeln und Brennesseln. Auch in tierischen Giftsekreten ist es enthalten, z. B. im Hornissengift, ist aber nicht für die Giftwirkung verantwortlich. Peroral ist ACh wirkungslos, bei intravenöser Verabreichung stehen Symptome im Vordergrund, die auf der Erregung der post-

ganglionären parasympathischen Rezeptoren beruhen (Blutdrucksenkung, Vasodilatation, Anregung von Magen-, Darm- und Blasenätätigkeit). Die Ganglien und motorischen Endplatten sind weniger empfindlich. ACh wird nicht direkt therapeutisch verwendet.

$C_7H_{16}ClNO_2$   $M_R = 181,68$  C 46,28 % H 8,88 % Cl 19,52 % N 7,71 % O 17,61 %

## Acetylcystein

Acetylcysteine



Bildet weiße Kristalle oder ein kristallines Pulver mit schwachem charakteristischem Geruch und stark saurem Geschmack. Es ist leicht löslich in Wasser und Ethanol, unlöslich in Diethylether.

A. wird medizinisch als *Mukolytikum* verwendet. Bei bestimmten Erkrankungen (Bronchitis, Bronchialasthma, Mukoviszidose) produzieren die Schleimhäute der Atemwege übermäßig viel Schleim, der meist zäh und schwer abzu husten ist. A. verflüssigt durch Spaltung von Disulfidbrücken in den Schleimmolekülen den Schleim und bewirkt damit ein leichteres Abhusten.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß Gaben von A. den Redox-Zustand des Blutes günstig beeinflussen. Dem Absinken des Albumin-Spiegels und damit dem Abbau von Muskelmasse wird entgegengewirkt (könnte Bedeutung erlangen für die Verminderung des Muskelschwundes bei Tumorpacienten und im Alter). A. dient therapeutisch auch zur Entgiftung einer excessiven Gabe des Analgetikums Paracetamol (s. unter ↑ Acetanilid), da es eine SH-Gruppe aufweist. Paracetamol wird normal durch Bindung an die SH-Verbindung ↑ Gluthathion ausgeschieden. Bei einer Überdosis an Paracetamol reicht der übliche Gluthathion-Spiegel zur Entgiftung jedoch nicht aus.

$C_5H_9NO_3S$   $M_R = 163,20$  C 36,80 % H 5,56 % N 8,58 % O 29,41 % S 19,65 %

$t_{Smp}$   
110 °C

$t_{Sdp}$

$d$

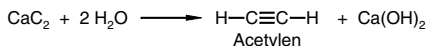
$\eta$

## Acetylen

Acetylene Ethin

In sehr reinem Zustand ein farb- und geruchloses Gas, das sehr leicht entzündlich ist und mit rußender Flamme verbrennt. A. ist in Wasser nur sehr wenig löslich (ca. 1 l/l), löst sich dagegen sehr gut in ↑ Aceton (ca. 28 l/kg). In den Handel kommt A. in gelben Stahlflaschen, die mit acetongetränkten Porösstoffen gefüllt sind.

Die klassische Herstellung von A. beruht auf der exothermen Reaktion von ↑ Calciumcarbid mit Wasser, wobei A. und ↑ Calciumhydroxid entsteht (s. Gleichung), was auch eine geeignete Labormethode zur A.-Gewinnung ist (s. unter ↑ Calciumcarbid). 1 kg Calciumcarbid liefert so ca. 270 l A.



Acetylen-Freisetzung aus Calciumcarbid

Heute wird A. technisch fast ausschließlich durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen des Erdöls hergestellt. Die Pyrolysen verlaufen ohne Katalysator bei hohen Temperaturen (ca. 1400 °C), wobei es auf schnelles Aufheizen und kurze Verweilzeiten der Kohlenwasserstoffe in der Pyrolysezone sowie schnelles Abkühlen des A. ankommt.

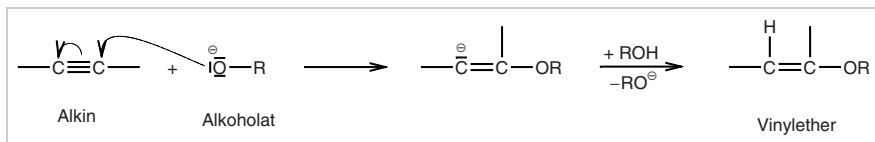
A. bildet u. a. folgendes Azeotrop:

Azeotrop-Komponenten	Zusammensetzung (Gew.-%)	Siedepunkt (°C)
A./Ethan	40,7/59,3	−94,5

A. zählte bis in die 60er Jahre zu den wichtigsten chemischen Grundstoffen. Die Acetylen-Stammbäume wiesen nahezu alle Grundchemikalien der organisch-chemischen Industrie auf. Dies beruhte auf der Reaktionsfähigkeit der Dreifachbindung, die zu den substituierten Ethanen und den Vinylverbindungen sowie deren Folgeprodukten führte. Diese Bedeutung des A. als Syntheschemikalie ist sehr stark zurückgegangen zugunsten der niederen Olefine ↑ Ethen und ↑ Propen, die aus dem Erdöl billiger erhältlich und sicherer zu handhaben sind. Großtechnische Bedeutung besitzt A. heute praktisch nur noch zur Herstellung von ↑ 1,4-Butandiol wie sie dort beschrieben ist.

A. ist der Prototyp der Kohlenwasserstoffe mit einer *C-C-Dreifachbindung*, der *Alkine*. Die C-Atome der *Dreifachbindung* werden im VB-Modell als sp-hybridisiert angesehen, was die lineare Bindungsanordnung erklärt. Die Dreifachbindung ist also eine  $\sigma$ -Bindung, der sich zwei jeweils senkrecht zueinander angeordnete p-p- $\pi$ -Bindungen überlagern.

Dreifachbindungen werden leichter (als Doppelbindungen) nucleophil angegriffen. Die stark basischen Alkoholat-Ionen lagern sich so z. B. an Alkine, wobei die präparativ wichtigen *Vinylether* entstehen (s. Schema).



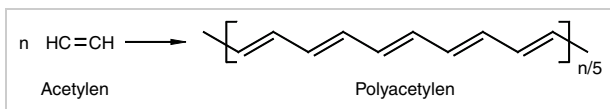
Bildung von Vinylethern

Es genügen also katalytische Mengen Alkoholat. Derartige nucleophile Anlagerungen bezeichnet man als *Vinylierung*.

A. wird ferner noch zur Herstellung von Ruß durch Verbrennung verwendet. Bedeutung besitzt auch noch der Einsatz des A. als Brenngas zum Schweißen und Schneiden.

Shirakawa gelang 1967 die Polymerisation von A. erstmals so, daß ein fester dünner Film von *Polyacetylen* entstand. Er leitete Acetylen gas auf die Oberfläche einer hochkonzentrierten Lösung eines Ziegler-Katalysators aus Ti- und Al-Organen (frühere Versuche von Natta lieferten nur Pulver). Die Hoffnung, damit einen organischen Leiter zu haben, bestätigte sich jedoch nicht, die elektrische Leitfähigkeit entsprach nur in etwa der eines Halbleiters. Einen sensationellen Durchbruch bedeutete 1976 die Entdeckung, daß die Dotierung mit einem Oxidations- oder Reduktionsmittel (z. B. ↑ Iod) eine mit den Metallen vergleichbare Leitfähigkeit ergab. Man konnte dieses Phänomen mit dem Bändermodell der Leitfähigkeit (Solitonen- und Polaronen-Leitung) verständlich machen. Diese Arbeiten wurden 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet (Shirakawa, Heeger, MacDiarmid).

Man hat seither für viele *organische Leiterpolymere* brauchbare Synthesen entwickelt (u. a. *Poly(para-phenylen)*, *Polypyrrol*, *Polythiophen*, *Polyanilin* oder *Poly(para-phenylen-vinyl)*). Es zeichnen sich zahlreiche Anwendungsfelder, vor allem in der Optoelektronik, ab, z. B. die Herstellung von organischen Leuchtdioden (LED = light emitting diodes).



Polymerisation von Acetylen

► Aus ↑ Calciumcarbid gewonnenes A. ist infolge Beimengungen von Phosphor- und ↑ Schwefelwasserstoff übelriechend und giftig. Explosionsgefahr.

$\text{C}_2\text{H}_2$   $M_R = 26,02$  C 92,26 % H 7,74 %

$t_{\text{Smp}}$   
−81 °C

$t_{\text{Sdp}}$   
−84 °C

$d$   
0,00117 g/cm<sup>3</sup>

$\eta$

$C_p$   
43,9 J/(K · mol)

$\Delta_S H$   
2,5 kJ/mol

$\Delta_V H$   
21,5 kJ/mol

$\Delta_B H$   
227 kJ/mol

$S^\circ$   
201 J/(K · mol)

$Q_C$   
−1320 kJ/mol

$t_{\text{krit}}$   
35 °C

$P_{\text{krit}}$   
6,14 MPa

$d_{\text{krit}}$

$t_{\text{trip}}$

MAK

R-Satz  
5-6-12

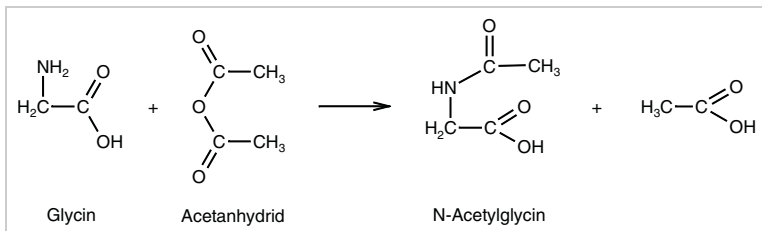
S-Satz  
9-16-33

## N-Acetylglycin

N-Acetylglycine Acetursäure, Acetylglykokoll

Kristallisiert aus wässriger Lösung in Form farbloser Nadeln, die sich in Wasser zu ca. 3 g pro 100 ml lösen, in Ethanol mäßig, in Diethylether praktisch unlöslich sind.

A. kann synthetisch gewonnen werden durch Umsetzung von ↑ Glycin mit äquimolarer Menge ↑ Essigsäureanhydrid in ↑ Essigsäure unter gelindem Erwärmen (s. Schema).



Herstellung von N-Acetylglycin

A. ist ein einfaches Beispiel für eine Aminosäure mit geschützter Aminofunktion. Die Aminogruppe des Glycins hat hier keine basischen Eigenschaften mehr und es bildet sich kein Betain mehr aus. Entsprechend besitzt A. auch nur noch einen einzigen  $\text{pK}_S$ -Wert ( $\text{pK}_S = 3,64$ ). A. bildet mit organischen Basen stabile Salze.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3$   $M_R = 117,10$  C 41,03 % H 6,03 % N 11,96 % O 40,99 %

$t_{\text{Smp}}$ 208 °C	$t_{\text{Sdp}}$	$d$	$\eta$
MAK	R-Satz 22-24/25	S-Satz	

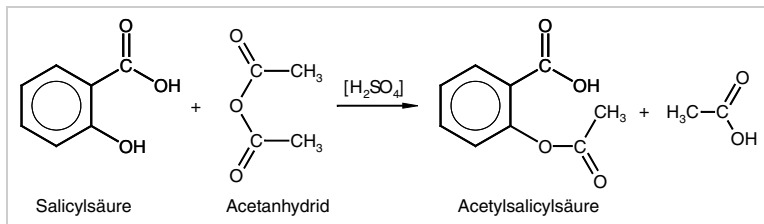
## Acetylsalicylsäure

Acetylsalicylic acid

Bildet farb- und geruchlose blättchen- oder nadelförmige Kristalle, die sich in Wasser nur sehr wenig lösen (bei 20 °C ca. 0,3 g/100 ml), deren Löslichkeit in Ethanol, Diethylether und Chloroform aber wesentlich höher liegt (in Ethanol ca. 20 g/100 ml).

Mit dem pKs-Wert 3,43 ist die A. weniger acide als die  $\uparrow$  Salicylsäure.

A. wird aus der Salicylsäure durch Umsetzung mit  $\uparrow$  Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz.  $\uparrow$  Schwefelsäure hergestellt (s. Gleichung).



Herstellung der Acetylsalicylsäure

Die A. wird an feuchter Luft allmählich hydrolysiert, wobei Geruch nach  $\uparrow$  Essigsäure auftritt. Rasch erfolgt die Hydrolyse beim Erwärmen wässriger Lösungen oder bei der Auflösung von A. in alkalischem Medium. Die A. besitzt große Bedeutung als Analgetikum und Antipyretikum und ist vor allem unter dem Namen „Aspirin“ (Bayer AG) bekannt. Bei schmerzhaften und fieberigen Zuständen beträgt die Dosierung 1,5–3 g pro Tag, rheumatische Erkrankungen erfordern höhere Dosen (bis 6 g/Tag). Man führt heute die Wirkung der A. auf eine Hemmung der Bildung der  $\uparrow$  Prostaglandine zurück.

$C_9H_8O_4$   $M_R = 180,15$  C 60,00 % H 4,48 % O 35,52 %

$t_{\text{Smp}}$ 135 °C	$t_{\text{Sdp}}$	$d$ 1,40 g/cm <sup>3</sup>	$\eta$
----------------------------	------------------	-------------------------------	--------

## Aconitin

Aconitin

A. bildet farblose blättchenförmige Kristalle, die sich in Wasser wenig lösen (30 mg/100ml), in Ethanol (3,6 g/100 ml) und Diethylether (2 g/100 ml) gut, in Chloroform mit 50 g/100 ml sehr gut löslich sind. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch.

A. kommt in den Knollen (bis zu 3 %) und in den Blättern (bis ca. 1,2 %) des Blauen Eisenhuts vor und läßt sich daraus mit Ethanol extrahieren. Der Blaue *Eisenhut* (Familie der Hahnenfußgewächse) kommt in